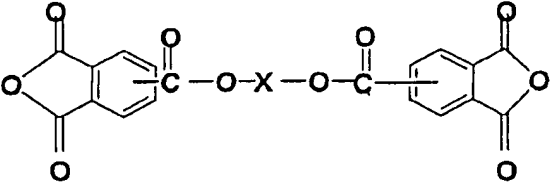
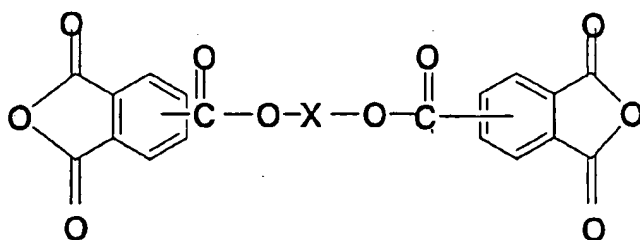




<b>(51) 国際特許分類7</b> <b>C08G 73/10, C08L 79/08, 63/00, C09J</b> <b>179/08, 7/02</b>	<b>A1</b>	<b>(11) 国際公開番号</b> <b>WO00/61658</b>  <b>(43) 国際公開日</b> 2000年10月19日(19.10.00)
<b>(21) 国際出願番号</b> PCT/JP00/02181  <b>(22) 国際出願日</b> 2000年4月4日(04.04.00)  <b>(30) 優先権データ</b> 特願平11/102066 1999年4月9日(09.04.99) JP 特願平11/113796 1999年4月21日(21.04.99) JP 特願平11/114191 1999年4月21日(21.04.99) JP 特願平11/114224 1999年4月21日(21.04.99) JP 特願平11/316034 1999年11月5日(05.11.99) JP 特願平11/316035 1999年11月5日(05.11.99) JP 特願2000/45542 2000年2月23日(23.02.00) JP  <b>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について)</b> 鐘淵化学工業株式会社 (KANEKA CORPORATION)[JP/JP] 〒530-0005 大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号 Osaka, (JP) <b>(72) 発明者 ; および</b> <b>(75) 発明者 / 出願人 (米国についてののみ)</b> 辻 宏之(TSUJI, Hiroyuki)[JP/JP] 〒520-0103 滋賀県大津市木の岡町24-7-106 Shiga, (JP) 古谷浩行(FURUTANI, Hiroyuki)[JP/JP] 〒569-1044 大阪府高槻市土室1-10-6-412 Osaka, (JP)		田中康一郎(TANAKA, Koichiro)[JP/JP] 〒520-0103 滋賀県大津市木の岡町24-8-304 Shiga, (JP) 菊池 剛(KIKUCHI, Takeshi)[JP/JP] 〒520-0104 滋賀県大津市比叡辻1-25-1 Shiga, (JP) <b>(74) 代理人</b> 楠本高義(KUSUMOTO, Takayoshi) 〒520-0832 滋賀県大津市栗津町4番7号 近江鉄道ビル5F 楠本特許事務所 Shiga, (JP)  <b>(81) 指定国</b> JP, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)  添付公開書類 国際調査報告書
<b>(54) Title: POLYIMIDE RESIN, RESIN COMPOSITION WITH IMPROVED MOISTURE RESISTANCE COMPRISING THE SAME, ADHESIVE SOLUTION, FILMY BONDING MEMBER, LAYERED ADHESIVE FILM, AND PROCESSES FOR PRODUCING THESE</b>  <b>(54)発明の名称</b> ポリイミド樹脂およびそれを用いた耐湿性が改良された樹脂組成物、接着剤溶液、フィルム状接合部材、接着性積層フィルムならびにそれらの製造方法  <div style="text-align: center;">  <span style="float: right;">(1)</span> </div>  <b>(57) Abstract</b> A polyimide resin which can be cured for bonding at a relatively low temperature, is soluble in solvents, and is excellent in heat resistance and adhesion; a resin composition comprising the polyimide resin; an adhesive solution; a filmy bonding member; and a layered adhesive film. The polyimide resin is a novel one reduced in water absorption which is obtained by reacting an aromatic diamine with one or more tetracarboxylic dianhydrides comprising an ester acid dianhydride represented by general formula (1) (wherein X represents $-(CH_2)_k-$ or a divalent group comprising an aromatic ring and k is an integer of 1 to 10). The resin composition and the filmy bonding member, which each comprises a thermosetting resin comprising the polyimide resin and is excellent in adhesion, are suitable for use in a flexible printed circuit board, a tape for TAB (tape automated bonding), a composite lead frame, a laminated material, etc. The layered adhesive film is suitable for the covering of a superconducting wire.		

(57)要約

本発明は、比較的低温で接着硬化でき、溶媒に可溶で耐熱性および接着性に優れたポリイミド樹脂、それからなる樹脂組成物、接着剤溶液、フィルム状接合部材、接着性積層フィルムを提供する。具体的には、一般式(1)



(式中、Xは $-(CH_2)_k-$ 、または芳香環を含む二価の基を示し、kは、1以上10以下の整数である。)で表されるエステル酸二無水物を含むテトラカルボン酸二無水物と芳香族ジアミンとを反応させて得られる低吸水性を有する新規なポリイミド樹脂を提供し、これを用いた熱硬化性樹脂を含む接着性に優れた樹脂組成物、およびフィルム状接合部材は、フレキシブル印刷回路基板、TAB(Tape Automated Bonding)用テープ、複合リードフレーム、積層材料等に好適に用いられ、さらには、超伝導線材の被覆に適する接着性積層フィルムを提供する。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE アラブ首長国連邦	DM ドミニカ	KZ カザフスタン	RU ロシア
AG アンティグア・バーブーダ	DZ アルジェリア	LC セントルシア	SD スーダン
AL アルバニア	EE エストニア	LI リヒテンシュタイン	SE スウェーデン
AM アルメニア	ES スペイン	LK スリ・ランカ	SG シンガポール
AT オーストリア	FI フィンランド	LR リベリア	SI スロヴェニア
AU オーストラリア	FR フランス	LS レソト	SK スロヴァキア
AZ アゼルバイジャン	GA ガボン	LT リトアニア	SL シエラ・レオネ
BA ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB 英国	LU ルクセンブルグ	SN セネガル
BB バルバドス	GD グレナダ	LV ラトヴィア	SZ スワジランド
BE ベルギー	GE グルジア	MA モロッコ	TD チャード
BF ブルキナ・ファソ	GH ガーナ	MC モナコ	TG トーゴ
BG ブルガリア	GM ガンビア	MD モルドヴァ	TJ タジキスタン
BJ ベナン	GN ギニア	MG マダガスカル	TM トルクメニスタン
BR ブラジル	GR ギリシャ	MK マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TR トルコ
BY ベラルーシ	GW ギニア・ビサウ		TT トリニダード・トバゴ
CA カナダ	HR クロアチア	ML マリ	TZ タンザニア
CF 中央アフリカ	HU ハンガリー	MN モンゴル	UA ウクライナ
CG コンゴ	ID インドネシア	MR モーリタニア	UG ウガンダ
CH スイス	IE アイルランド	MW マラウイ	US 米国
CI コートジボアール	IL イスラエル	MX メキシコ	UZ ウズベキスタン
CN 中国	IN インド	MZ モザンビーク	VN ヴェトナム
CR コスタ・リカ	IS アイスランド	NE ニジェール	YU ユーゴスラヴィア
CU キューバ	IT イタリア	NL オランダ	ZA 南アフリカ共和国
CY キプロス	JP 日本	NO ノールウェー	ZW ジンバブエ
CZ チェッコ	KE ケニア	NZ ニュージーランド	
DE ドイツ	KG キルギスタン	PL ポーランド	
DK デンマーク	KP 北朝鮮	PT ポルトガル	
	KR 韓国	RO ルーマニア	

## 明 細 書

ポリイミド樹脂およびそれを用いた耐湿性が改良された樹脂組成物、接着剤溶液、フィルム状接合部材、接着性積層フィルムならびにそれらの製造方法

### 技術分野

本発明は、新規なポリイミド樹脂、それからなる樹脂組成物、接着剤溶液、フィルム状接合部材、接着性積層フィルムに関する。本発明は、フレキシブル印刷回路基板、TAB (Tape Automated Bonding) 用テープ、複合リードフレーム、積層材料等に用いられる耐熱性および接着性に優れた接着剤等の材料として有用であり、さらには、超伝導用線材の被覆に適する積層フィルムに関する。

### 背景技術

近年、電子機器の高機能化、高性能化、小型化が進んでおり、それらに伴って用いられる電子部品に対する小型化、軽量化が求められてきている。そのため半導体素子パッケージ方法やそれらを実装する配線材料または配線部品も、より高密度、高機能、かつ、高性能なものが求められるようになってきた。特に、半導体パッケージ、COL (チップ・オン・リード) パッケージおよびLOC (リード・オン・チップ) パッケージ、MCM (Multi Chip Module) 等の高密度実装材料や多層FPC等のプリント配線板材料、さらには航空宇宙材料として好適に用いることのできる、良好な接着性を示す材料が求められている。

従来、半導体パッケージやその他実装材料において、良好な機械的特性や耐熱特性、絶縁特性を示す接着剤として、アクリル系、フェノール系、エポキシ系、ポリイミド系等の接着剤が知られている。

ところが、接着性に優れているフェノール系およびエポキシ系の接着剤は、柔軟性に劣る。柔軟性に優れているアクリル系の接着剤は耐熱性が低いという問題

が生じていた。

これらを解決するために、ポリイミドが用いられている。ポリイミドは、種々の有機ポリマーの中でも耐熱性に優れているため、宇宙、航空分野から電子通信分野まで幅広く用いられ、接着剤としても用いられている。しかし耐熱性の高いポリイミド系接着剤は、接着するために300℃前後の高温と高圧力を要し、接着力もそれほど高いとはいえない。また、従来のポリイミド系接着剤は吸水率が高く、また、残揮発分（吸湿した水および接着剤作製時に使用した溶媒）を多く含むため、例えば、このポリイミド系接着剤を使用したリードフレームを半田浴に浸漬する際、膨れ等を生じやすいといった問題を有していた。

また、ポリイミドは有機溶媒に対する溶解性が非常に悪いため、DMF、DMAc、NMP(N-メチルピロリドン)等のごく数種類の溶媒にしか溶解出来ない。しかも、これら高沸点溶媒は接着剤溶液をフィルム上に塗布乾燥させた後も完全には除去できず、フィルム中に残留した溶媒は、発泡等の原因となることが明らかとなっている。

ところで、近年の素粒子物理学の進展に伴い、さらなる高エネルギーを発生させる加速器の建設が進んでいる。この高エネルギーを発生させるためには大電流を通電し、強磁場を発生させることのできるマグネットが必要であり、最近はそのマグネットの線材として超伝導線材を使用した超伝導マグネットが使用されるケースが増えている。この超伝導線材の材料として銅を主成分とする酸化物が使用されることが多いが、この超伝導線材に絶縁被覆材を被覆させる際に熱硬化型の接着剤を使用すると、熱を加えることにより超伝導線材の酸化の割合が変化し、マグネットの特性が悪化するということが生じる。したがって、かかる用途には、低温で硬化、接着する接着剤の使用が不可欠である。

また、加速器は陽子と陽子、電子と電子等の素粒子を加速し、衝突崩壊させ、そこから発生する粒子を調べる装置であるが、その性質上大量の放射線が発生する。従って、超伝導マグネットに使用される絶縁被覆材や接着剤には優れた耐放射線性が必要とされている。

このような超伝導マグネットに使用する用途において、中でも極低温で用いら

れる超伝導用線材の被覆には、これまでポリイミドフィルムにエポキシ樹脂を主剤とした熱硬化性樹脂を積層したものが用いられていた。

しかし、この場合、エポキシ樹脂は十分な耐放射線性を示さず、しかも、将来、加速器のエネルギーが増大するにつれて発生する放射線量も増大することが予想されるため、ますます耐放射線性が求められる傾向にある。さらに、耐放射線性に優れる熱融着層としてポリイミドが挙げられるが、通常用いられている熱融着性ポリイミドは接着に高温を要し、低温で接着可能なポリイミドは、耐熱性、接着性及びプレス時の樹脂はみ出し等に劣ることが問題となっている。上記の課題を解決するためには、低温で接着し、かつ耐放射線性に優れる接着剤が求められていた。

従って、本発明は、低吸水率、半田耐熱性、かつ耐熱性、接着性に優れたポリイミド樹脂を提供することを目的とする。

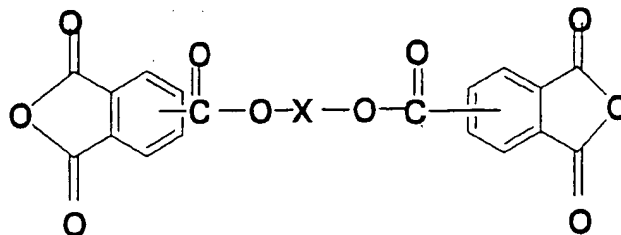
また、本発明は、比較的低温で接着硬化でき、溶媒に可溶で耐熱性および接着性に優れている、ポリイミド樹脂を用いた樹脂組成物を提供することを目的とする。

また、本発明は、耐熱性と接着性を保ちつつ、容易にフィルム中から溶媒を除去することが可能な接着剤溶液、およびその接着剤溶液を用いて得られるフィルム状積層部材を提供することを目的とする。

さらに、本発明は、線材の被覆に際し、線材の劣化を引き起こさず、柔軟性・接着性等に優れた線材被覆用接着性積層フィルムを開発することを目的としている。

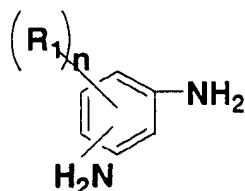
#### 発明の開示

本発明のポリイミド樹脂は、  
式(1)

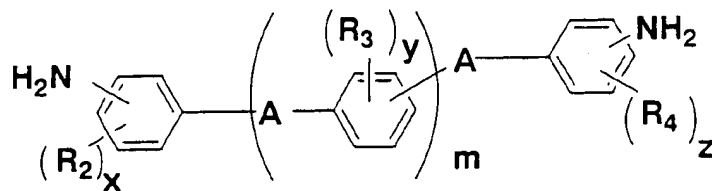


(式中、Xは $-(CH_2)_k-$ 、または芳香環を含む二価の基を示し、kは、1以上10以下の整数である。) で表されるエステル酸二無水物を含むテトラカルボン酸二無水物と、

式(2)



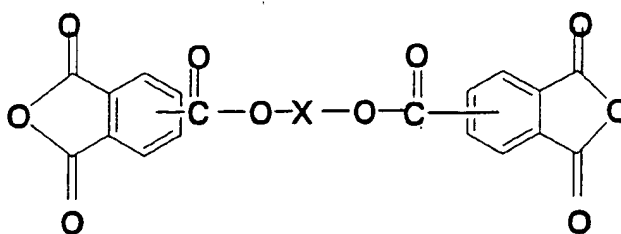
(式中、 $R_1$ は、アルキル基、フッ素置換アルキル基、アルコキシル基、またはハロゲン基を表わし、nは、0～4までの整数を示し、ここで、n個の $R_1$ は、同一または異なっている) で表わされる芳香族ジアミン、及び/または、一般式(3)



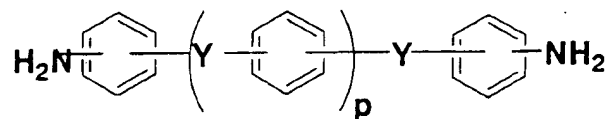
(式中、Aは、単結合、 $-O-$ 、 $-(CH_2)_n-$ 、 $-CO-$ 、 $-C(=O)O-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ で表わされる基からなる群より選択されるいずれかの結合基であり、 $R_2$ 、 $R_3$ 、

および $R_4$ はアルキル基、フッ素置換アルキル基、アルコキシル基、またはハロゲン基を表わし、同一または異なった基であり、 $x$ 、 $y$ 、 $z$ 、および $m$ 、 $n$ は0～4の整数を表わし、 $(m+1)$ 個のAは同一または異なっていてよい。)で表わされる芳香族ジアミンを含むジアミンとを反応させて得られる。

あるいは、式(1)

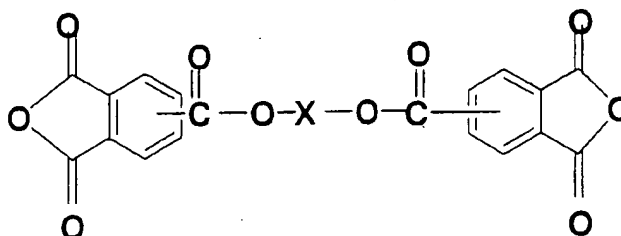


(式中、 $X$ は $-(CH_2)_k-$ 、または芳香環を含む二価の基を示し、 $k$ は、1以上10以下の整数である。)で表されるエステル酸二無水物を含むテトラカルボン酸二無水物と、  
一般式(4)

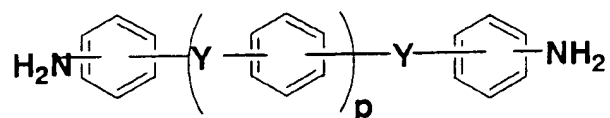


(式中、 $Y$ は、単結合、 $-CO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-(CH_2)_q-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-C(=O)O-$ 、で表わされる基からなる群より選択されるいずれかの結合基であり、 $p$ 、 $q$ は1～5の整数を表わす。)で表わされる芳香族ジアミンとを反応させて得られる。

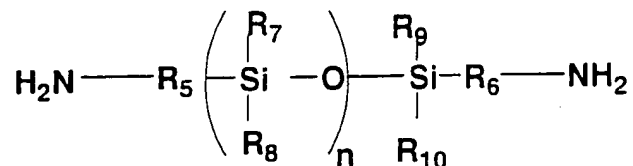
また、式(1)



(式中、Xは $-(CH_2)_k-$ 、または芳香環を含む二価の基を示し、kは、1以上10以下の整数である。) で表されるエステル酸二無水物を含むテトラカルボン酸二無水物と、  
一般式(4)



(式中、Yは、単結合、 $-CO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-(CH_2)_q$ 、 $-NHCO-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-C(=O)O-$ 、で表わされる基からなる群より選択されるいずれかの結合基であり、p、qは1～5の整数を表わす。) で表わされる芳香族ジアミンと、さらに、  
式(5)

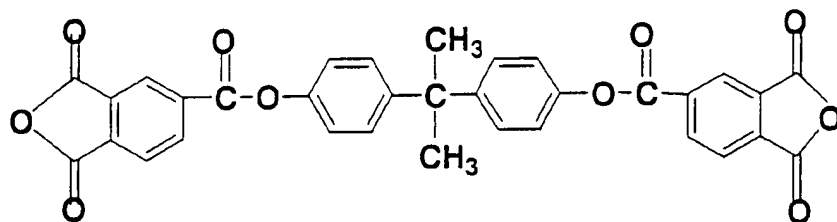


(式中、 $R_5$ および $R_6$ は、二価の炭素数1乃至4の脂肪族基または二価の芳香族であり、 $R_7$ 、 $R_8$ 、 $R_9$ 、および $R_{10}$ は、一価の炭素数1乃至4の脂肪族基また

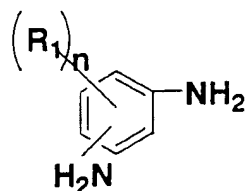


は一価の芳香族であり、 $n$ は、1以上10以下の整数である。)で表わされるシロキサジアミンとを反応させて得られ得る。

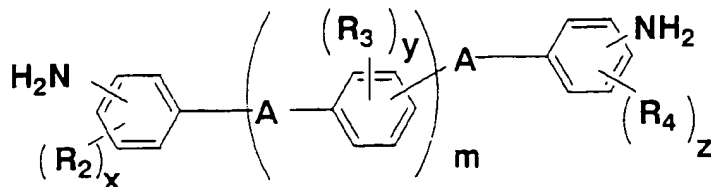
また、本発明のポリイミド樹脂の他の要旨としては、式(7)



で表される、2,2-(4-ヒドロキシフェニル)プロパンジベンゾエート-3,3',4,4'-テトラカルボン酸二無水物を含むテトラカルボン酸二無水物と、式(2)



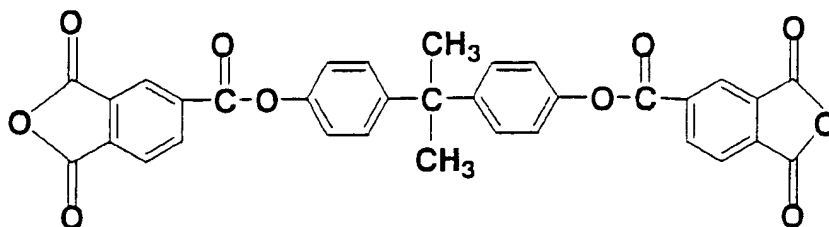
(式中、 $R_1$ は、アルキル基、フッ素置換アルキル基、アルコキシ基、またはハロゲン基を表わし、 $n$ は、0～4までの整数を示し、ここで、 $n$ 個の $R_1$ は、同一または異なっている)で表わされる芳香族ジアミン、及び/または、一般式(3)



(式中、 $A$ は、単結合、 $-O-$ 、 $-(CH_2)_n-$ 、 $-CO-$ 、 $-C(=O)O-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$

で表わされる基からなる群より選択されるいずれかの結合基であり、 $R_2$ 、 $R_3$ 、および $R_4$ はアルキル基、フッ素置換アルキル基、アルコキシ基、またはハロゲン基を表わし、同一または異なった基であり、 $x$ 、 $y$ 、 $z$ 、および $m$ 、 $n$ は0～4の整数を表わし、 $(m+1)$ 個のAは同一または異なってもよい。)で表わされる芳香族ジアミンを含むジアミンとを反応させて得られる。

ここで、一般式(7)



で表わされる2,2-(4-ヒドロキシフェニル)プロパンジベンゾエート-3,3',4,4'-テトラカルボン酸二無水物を含むテトラカルボン酸二無水物を残留不純物が1重量%以下に調整される。

これらのポリイミド樹脂は、ガラス転移温度100℃～250℃、吸水率1.5%以下を併せ有する。

また、本発明の樹脂組成物は、本発明のポリイミド樹脂と、熱硬化性樹脂を含んで構成される。

本発明の樹脂組成物は、硬化後の吸水率が1.5%以下であり得る。

また、本発明の樹脂組成物は、硬化後の残揮発分が3重量%以下であり得る。

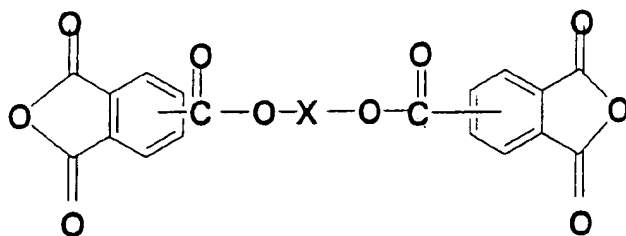
さらには、前記ポリイミド樹脂が、アミン末端を有するポリイミド・オリゴマーである樹脂組成物であり得る。

上記の樹脂組成物を硬化させて得られる本発明の樹脂硬化物は、吸水率が1.5%以下であり得る。

また、残揮発分が3重量%以下であり得る。

また、本発明のポリイミド接着剤溶液は、上記ポリイミド樹脂、エポキシ樹脂

および硬化剤が溶解するポリイミド系接着剤溶液であって、  
ポリイミド樹脂に含まれる酸二無水物残基の50モル%以上が、一般式(1)



(式中、Xは $-(CH_2)_k-$ 、または芳香環を含む二価の基を示し、kは、1以上10以下の整数である。)で表されるエステル酸二無水物残基であり、  
該有機溶媒が、環状エーテル系溶媒を含有し得る。

本発明のフィルム状接合部材の要旨は、上記のポリイミド樹脂を主成分とする  
ベースフィルムの片面または両面に、熱硬化性樹脂を積層してなる。

また、本発明のフィルム状接合部材の他の要旨は、ポリイミド系ベースフィル  
ムの片面または両面に、上記樹脂組成物を積層してなる。

また、本発明のフィルム状接合部材は、上記樹脂組成物を有機溶媒に溶解し、  
支持体上に流延または塗布し、乾燥後の樹脂組成物の塗膜を支持体より引き剥が  
して得られるフィルム状樹脂組成物層をポリイミド系ベースフィルムに積層して  
得られる。

あるいは、上記樹脂組成物を有機溶媒に溶解し、ポリイミド系ベースフィルムの  
少なくとも片面に流延または塗布し、その後乾燥して得られる。

さらには、上記ポリイミド系接着剤溶液を、支持体上に流延または塗布し、乾  
燥後の接着剤塗膜を支持体より引き剥がして得られる。あるいは、上記ポリイミ  
ド系接着剤溶液を、ポリイミド系ベースフィルムの少なくとも片面に流延または  
塗布し、その後乾燥して得られる。

また、本発明の線材被覆用接着性積層フィルムは、上記フィルム状接合部材を  
用い得る。

#### 図面の簡単な説明

第1図は、本発明にかかる線材被覆用接着性積層フィルムの線材への被覆方法を説明するための斜視説明図である。

第2図は、本発明にかかる線材被覆用接着性積層フィルムの線材への他の被覆方法を説明するための斜視説明図である。

第3図は、本発明にかかる線材被覆用接着性積層フィルムの線材への他の被覆方法を説明するための斜視説明図である。

第4図は、本発明にかかる線材被覆用接着性積層フィルムの線材の他の被覆方法を説明するための斜視説明図であり、同図(a)は被覆工程を示す図、同図(b)は加工後の被覆された状態を示す図である。

第5図(a)、(b)は、本発明にかかる線材被覆用接着性積層フィルムの線材への他の被覆方法を説明するための斜視説明図である。

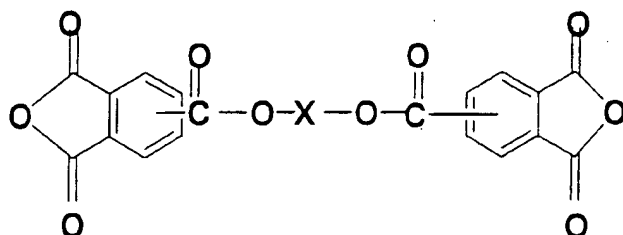
第6図は、図5に示した本発明にかかる線材被覆用接着性積層フィルムの線材への被覆後の断面説明図である。

第7図は、図5-6に示した本発明の線材被覆用接着性積層フィルムを被覆した線材の加速への適用例を説明するための斜視説明図である。

#### 発明を実施するための最良の形態

本発明のポリイミド樹脂は、式(1) (式中、Xは芳香環を含む二価の基を示す。) で表されるエステル酸二無水物を含むテトラカルボン酸二無水物と、式(2) 及び/または式(3) のジアミンとから合成される。

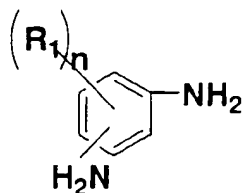
エステル酸二無水物は、式(1)



で表される。なお、式中、Xは $-(CH_2)_k-$ 、または芳香環を含む二価の基を示し、kは、1以上10以下の整数である。

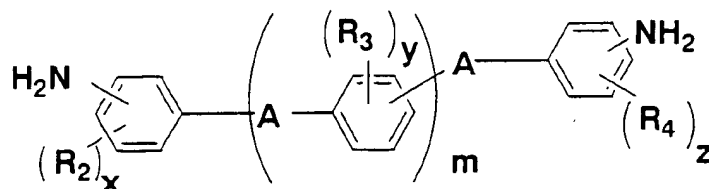
一般式(1)で表わされるエステル酸二無水物を用いたポリイミド樹脂は、優れた低吸収率を有するため、半田耐熱性に優れた特性を有する。本発明に用いられるエステル酸二無水物の好ましい例としては、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンジベンゾエート-3,3',4,4'-テトラカルボン酸二無水物、p-フェニレンビス(トリメリット酸モノエステル酸無水物)、3,3',4,4'-エチレングリコールベンゾエートテトラカルボン酸二無水物、4,4'-ビフェニレンビス(トリメリット酸モノエステル酸無水物)、1,4-ナフタレンビス(トリメリット酸モノエステル酸無水物)、1,2-エチレンビス(トリメリット酸モノエステル酸無水物)、1,3-トリメチレンビス(トリメリット酸モノエステル酸無水物)、1,4-テトラメチレンビス(トリメリット酸モノエステル酸無水物)、1,5-ペンタメチレンビス(トリメリット酸モノエステル酸無水物)、1,6-ヘキサメチレンビス(トリメリット酸モノエステル酸無水物)が挙げられる。これらのうちの1種または2種以上を組み合わせ用い得る。

また、本発明に用いるジアミンは、脂肪族ジアミン、または、式(2)



(式中、 $R_1$ は、アルキル基、フッ素置換アルキル基、アルコキシ基、または

ハロゲン基を表わし、 $n$ は、0～4までの整数を示し、ここで、 $n$ 個の $R_1$ は、同一または異なっている）で表わされる芳香族ジアミン、及び／または、一般式（3）



（式中、 $A$ は、単結合、 $-O-$ 、 $-(CH_2)_n-$ 、 $-CO-$ 、 $-C(=O)O-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ で表わされる基からなる群より選択されるいずれかの結合基であり、 $R_2$ 、 $R_3$ 、および $R_4$ はアルキル基、フッ素置換アルキル基、アルコキシル基、またはハロゲン基を表わし、同一または異なった基であり、 $x$ 、 $y$ 、 $z$ 、および $m$ 、 $n$ は0～4の整数を表わし、 $(m+1)$ 個の $A$ は同一または異なってもよい。）で表わされる芳香族ジアミンを含むジアミンとを反応させて得られる。

これらジアミンは、単独または2種以上混合して使用される。

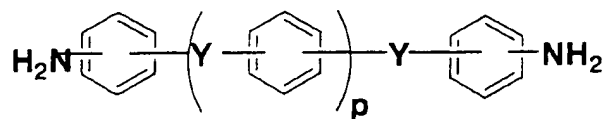
脂肪族ジアミンとしては、1, 2-ジアミノエタン、1, 3-ジアミノペンタン、1, 3-ジアミノプロパン、1, 4-ジアミノブタン、1, 5-ジアミノペンタン、1, 6-ジアミノヘキサン、1, 7-ジアミノヘプタン、1, 8-ジアミノオクタン、1, 9-ジアミノノナン、1, 10-ジアミノデカン等が例示される。

一般式（2）及び／又は一般式（3）で表される芳香族ジアミンとしては、*o*-フェニレンジアミン、*m*-フェニレンジアミン、*p*-フェニレンジアミン、2, 4-トルエンジアミン、3, 3'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'-ジアミノジフェニルメタン、3, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3'-ジアミノベンゾフェノン、4, 4'-ジ

アミノベンゾフェノン、3, 3'-ジアミノジフェニルスルフィド、4, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、2, 2-ビス(4-(3-アミノフェノキシ)フェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)プロパン、4, 4'-ビス(p-アミノフェノキシ)ジフェニルスルフォン、3, 4'-ビス(p-アミノフェノキシ)ジフェニルスルフォン、3, 3'-ビス(p-アミノフェノキシ)ジフェニルスルフォン、4, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル等の芳香族ジアミンが例示される。

本発明にかかるポリイミドは、ジアミン成分として、耐熱性等の点からは脂肪族ジアミンより芳香族ジアミンを用いる方が好ましい。

また、一般式(4)、

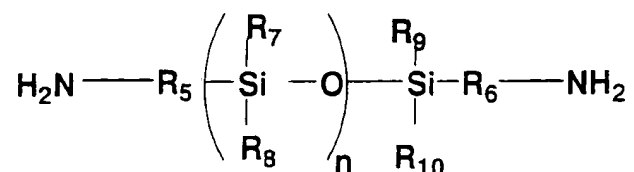


(式中、Yは、単結合、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-(\text{CH}_2)_q$ 、 $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$ 、で表わされる基からなる群より選択されるいずれかの結合基であり、p、qは1～5の整数を表わす。)で表わされる芳香族ジアミンを用いることが、好ましい。

一般式(4)で表わされるジアミンにおいて、複数個のYは、同一または2種以上の置換基であり得る。また、各ベンゼン環の水素は、当業者の考え得る範囲内で、種々の置換基で適宜置換され得る。例えば、メチル基、エチル基、Br、Cl等のハロゲン基をあげることができるが、これらの置換基に限定されない。

また、本発明にかかるポリイミド樹脂に用いられるジアミンは、さらに、上記ジアミンの他に、さらに、

式(5)



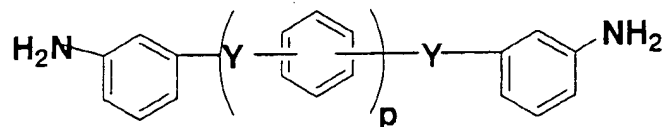
(式中、 $\text{R}_5$  および  $\text{R}_6$  は、二価の炭素数 1 乃至 4 の脂肪族基または二価の芳香族であり、 $\text{R}_7$ 、 $\text{R}_8$ 、 $\text{R}_9$ 、および  $\text{R}_{10}$  は、一価の炭素数 1 乃至 4 の脂肪族基または一価の芳香族であり、 $n$  は、1 以上 10 以下の整数である。) で表わされるシロキサンジアミンとを反応させて得られる。

具体的には、 $\alpha$ 、 $\omega$  -ビス (3 -アミノプロピル) ポリジメチルシロキサン、 $\omega$ 、 $\omega'$  -ビス (2 -アミノエチル) ポリジメチルシロキサン、 $\omega$ 、 $\omega'$  -ビス (3 -アミノプロピル) ポリジメチルシロキサン、 $\omega$ 、 $\omega'$  -ビス (4 -アミノフェニル) ポリジメチルシロキサン、 $\omega$ 、 $\omega'$  -ビス (4 -アミノ - 3 -メチルフェニル) ポリジメチルシロキサン、 $\omega$ 、 $\omega'$  -ビス (3 -アミノプロピル) ポリジフェニルシロキサン等が挙げられるが、これに限定されない。

シロキサンジアミンを用いるジアミンに混合する場合それぞれのジアミンの割合は特に限定されないが、全ジアミンに対するシロキサンジアミンの割合が、1 ~ 30 モル%であることが好ましい。シロキサンジアミンを含む本発明のポリイミド樹脂は、低沸点溶媒に対する溶解性が上がり、接着剤として用いる際に取扱いが容易である。シロキサンジアミンの割合が 1 モル%未満の場合、得られる樹脂組成物の低沸点溶媒に対する溶解性が劣り、30 モル%より多いと得られる樹脂組成物の耐熱性が劣る。

さらに、特には、一般式 (4) で表わされるジアミンが、  
一般式 (6)

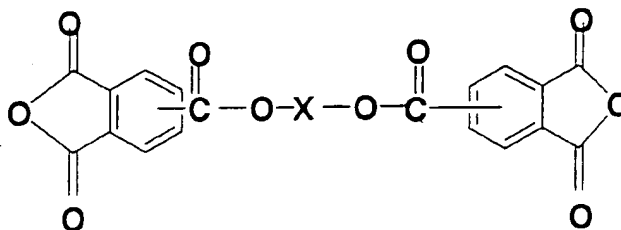




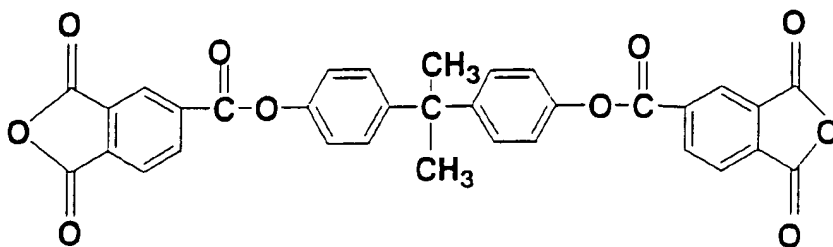
(式中、Yは、単結合、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-(\text{CH}_2)_q-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$ 、で表わされる基からなる群より選択されるいずれかの結合基であり、p、qは1～5の整数を表わす。)で表わされるメタ位にアミノ基が結合していることにより、生成されるポリイミド樹脂の有機溶媒に対する溶解性が向上し、接着剤等として用いる際に優れた有用性を示す。

上記一般式(4)および一般式(6)で表わされるジアミンは、1種または2種以上混合して用い得る。

本発明にかかるポリイミド樹脂は、一般式(1)



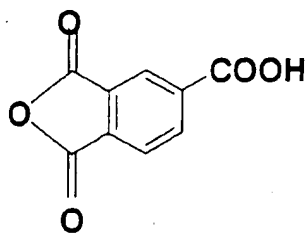
(式中、Xは、 $-(\text{CH}_2)_k-$ 、または芳香環を含む二価の基を示し、kは、1以上10以下の整数である。)で表されるエステル酸二無水物を構成成分として用いるが、特に、一般式(7)



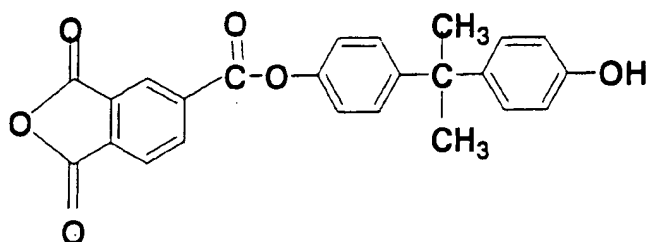
で表わされる 2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパンジベンゾエート-3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸二無水物 (以下、E S D A という) を含むテトラカルボン酸二無水物とジアミンとをイミド化反応させて得ることもできる。

また、本発明のポリイミド樹脂は、E S D A を含むテトラカルボン酸二無水物中に含まれる残留不純物が、全テトラカルボン酸二無水物全体の 1 重量% 以下であるテトラカルボン酸二無水物を用い得る。好ましくは、残留不純物が 1 重量% 以下、より好ましくは 0. 5 重量% 以下の E S D A を含むテトラカルボン酸二無水物とジアミンとをイミド化反応させて得られる。

本発明でいう残留不純物とは、テトラカルボン酸二無水物以外のすべての物質であり、主には無水トリメリット酸またはその誘導体である。例えば、化合物 (1)

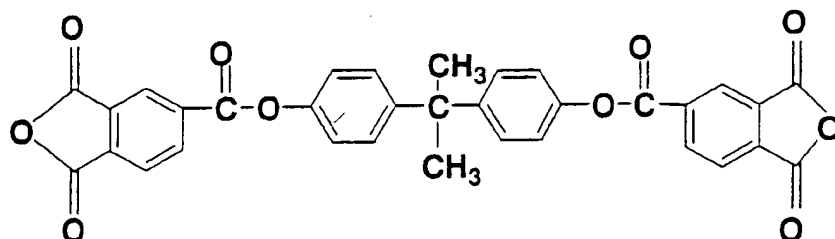


または化合物 (2)



が含まれる。残留不純物はポリイミド前駆体であるポリアミド酸の精製時に重合阻害物質として作用する。そのため、テトラカルボン酸二無水物又はESDA中の残留不純物含有量が1%を越える場合は重合阻害作用が大きくなり、ポリイミドフィルムを形成するに十分な重合度を得られず、得られるフィルムは自己支持性が少なく脆弱である。

本発明で使用されるテトラカルボン酸二無水物または以下の一般式(7)



で表されるESDAに含まれる残留不純物含量を1%以下とする方法としては、残留不純物を含有するテトラカルボン酸二無水物またはESDAを混合溶剤を用いて再結晶する方法(特開平2-240074号)が挙げられる。

具体的方法として、ESDAを例にとって説明すれば、ESDAの粗物100重量部と、(A)群に属する溶媒、(B)群に属する溶媒、もしくは脂肪族酸無水物100重量部～1000重量部とを混合し、100～200℃程度に加熱溶解させる。続いて、系を室温にまで徐々に冷却することによりESDA結晶を析出させる。この結晶を公知の手段で濾別し、続いて乾燥することにより残留不純物1重量%以下のESDAを得る。

ここで、(A)群に属する溶媒と(B)群に属する溶媒はそれぞれ単独でも用い

られ得るが、混合して用いてもよい。また、再結晶に脂肪族酸無水物を用いた場合は、さらに（Ａ）群に属する溶媒および／または（Ｂ）群に属する溶媒で続けて処理することも可能である。

（Ａ）群に属する溶媒としては、ＥＳＤＡに不活性で、２５℃におけるＥＳＤＡに対する溶解度が３ｇ／１００ｇ以下の炭化水素系溶媒が挙げられ、具体的には、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、イソプロピルベンゼン等の芳香族炭化水素、ヘプタン、ヘキサン、オクタン、シクロヘキサン等の脂肪族炭化水素が例示される。

（Ｂ）群に属する溶媒としては、ＥＳＤＡに不活性で、２５℃におけるＥＳＤＡに対する溶解度が５ｇ／１００ｇ以上の溶媒が挙げられ、具体的には、ジイソプロピルケトン、メチルエチルケトン、メチルイソプロピルケトン、アセチルアセトン、アセトフェノン、シクロヘキサノン等のケトン類、ジイソプロピルエーテル、エチルブチルエーテル、ジクロロイソプロピルエーテル等のエーテル類、酢酸エチル、酢酸ブチル、セロソルブアセテート、カルピトールアセテート、アセト酢酸メチル、プロピオン酸メチル、酪酸メチル、フタル酸メチル等のエステル類が例示される。

脂肪族酸無水物としては、無水物酢酸が挙げられるがこれに限定されない。

（Ａ）群に属する溶媒と、（Ｂ）群に属する溶媒の混合比は（Ａ）：（Ｂ）＝１：９～９：１の範囲で選択される。

ポリイミドの特性を低下させない程度に、ＥＳＤＡと他のテトラカルボン酸二無水物を併用することもできる。併用できるテトラカルボン酸二無水物としては、例えばピロメリット酸二無水物、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、ジフェニルスルフォンテトラカルボン酸二無水物等が挙げられ、これらをＥＳＤＡと併せて２種類以上混合して用いてもかまわない。ＥＳＤＡは、全テトラカルボン酸二無水物の５重量％以上１００重量％以下、好ましくは、１０重量％以上１００重量％以下含まれる。より好ましくは、ＥＳＤＡは、全テトラカルボン酸二無水物の３０重量％以上１００

重量%以下含まれ得る。

本発明のポリイミド樹脂は、その前駆体であるポリアミド酸重合体を脱水閉環して得られる。ポリアミド酸重合体は、上記式(1)で表されるエステル酸二無水物および上記式(2)および/または式(3)、特に、式(4)及び/または式(6)、あるいは式(4)で表される1種以上のジアミン成分を実質的に等モル重合して得られる。重合は、通常、有機極性溶媒中で行われる。ここで、実質的等モルとは、酸二無水物とジアミンとの割合が、0.98:1~1.02:1の範囲であることをいう。

ポリイミド樹脂を合成するためには、好ましくは、アルゴン、窒素などの不活性雰囲気中において、上記一般式(2)および/または一般式(3)、特に、一般式(4)及び/または一般式(6)で表わされる1種以上のジアミン成分と、一般式(1)で表されるエステル酸二無水物より選択される酸二無水物とを有機極性溶媒中に溶解または拡散させて、重合を行い、ポリアミド酸重合体の溶液を得る。なお、本明細書中で「溶解」とは、溶媒が溶質を完全に溶解する場合の他に、溶質が溶媒中に均一に分散または拡散されて実質的に溶解しているのと同様の状態になる場合を含む。

上記ポリアミド酸重合体を重合する際の各モノマーの添加順序としては、酸二無水物を有機極性溶媒中に先に加えておき、ジアミン成分を添加してもよい。また、ジアミン成分の一部を有機極性溶媒中に先に適宜加え、次に酸二無水物を加え、さらに残りのジアミン成分を加えて、ポリアミド酸重合体の溶液としてもよい。その他、当業者に公知の種々の添加方法を用いる。

ポリアミド酸重合体を合成する際に用いられ得る溶媒は、有機極性溶媒が好ましい。有機極性溶媒の具体的な例としては、例えば、ジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシドなどのスルホキシド系溶媒、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジエチルホルムアミド等のホルムアミド系溶媒、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジエチルアセトアミド等のアセトアミド系溶媒、N-メチル-2-ピロリドンなどのピロリドン系溶媒、フェノール、o-, m-, またはp-クレゾール、キシレノール、ハロゲン化フェノール、カテコールなどのフェノ

ール系溶媒、あるいはヘキサメチルホスホルアミド、 $\gamma$ -ブチロラクトンなどを挙げるができる。さらに必要に応じて、これらの有機極性溶媒とキシレンあるいはトルエンなどの芳香族炭化水素とを組み合わせる用いることもできる。

このようにして得られたポリアミド酸重合体を、例えば熱的または化学的方法により脱水閉環すれば、本発明のポリイミド樹脂が得られる。イミド化の方法としては、例えば、ポリアミド酸溶液を熱処理して脱水する熱的方法、および脱水剤を用いて脱水する化学的方法などがあり、それらのいずれも用いられ得る。

熱的に脱水閉環する方法では、上記ポリアミド酸溶液の溶媒を蒸発させる。また化学的に脱水閉環する方法では、上記ポリアミド酸溶液に化学量論以上の脱水剤と触媒を加え有機溶媒を蒸発させる。有機溶媒の蒸発は、160℃以下の温度で約5分から90分の時間の範囲内で行うのが好ましい。また、イミド化のための加熱温度は、常温～約250℃の範囲から適宜選択される。常温のままでイミド化を行ってもよい。徐々に加熱することが好ましい。化学的方法を行う場合に用いられ得る脱水剤としては、例えば、無水酢酸等の脂肪族酸無水物、および芳香族酸無水物が挙げられる。また、触媒としては、トリエチルアミンなどの脂肪族第3級アミン類、ジメチルアニリン等の芳香族第3級アミン類、ピリジン、イソキノリン等の複素環第3級アミン類などが挙げられる。

熱的方法および化学的方法を併用してもよい。

このようにして得られる本発明のポリイミド樹脂は、低吸水性を有し、またガラス転移温度を比較的低温において有する。具体的には、ガラス転移温度が100℃～250℃であり、さらに1.5%以下の吸水率、3.2以下の誘電率の特性を有するものが、加工性、耐久性、絶縁性に優れる点で、好ましい。

ガラス転移温度が100℃以下の場合は、耐熱性が劣るため、また、ガラス転移温度が250℃以上の場合は、加工温度が高くなり加工性の観点より好ましくない。ガラス転移温度が100℃～250℃であるために、この温度範囲内でガラス転移温度に近い温度でラミネートすることにより溶融可能であり、さらにこの温度範囲において、熱硬化性樹脂の硬化が進行しやすい点より、好ましく用いられる。さらに好ましくは、100℃～200℃である。

また、吸水率が、1.5%より大きい場合、膨れが生じる場合があるため好ましくないが、本発明にかかるポリイミド樹脂は、吸水率が1.5%以下であるために、水分の吸着によるフィルムの性能の劣化が少ない点より、好ましい。さらに好ましくは1.3%以下、特に好ましくは1.0%以下である。

さらに、誘電率が、3.2を上回る場合、絶縁性に劣る点より好ましくないが、本発明にかかるポリイミド樹脂は、誘電率が、3.2以下が可能であるため、線材に被覆して通電する際の誘電損失が少ない点で好ましい。さらに好ましくは、3.0以下である。

更に接着性を向上させるために、本発明にかかるポリイミド樹脂には、シランカップリング剤、ノニオン系界面活性剤等を適宜添加してもよい。

用いられるシランカップリング剤としては、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリエトキシシラン、メタアクロキシプロピルトリメトキシシラン等が例示され、その配合量は、ポリイミド樹脂全量に対して、0.01～5重量%である。

チタン系カップリング剤としては、イソプロピルトリイソステアロイルチタネート、イソプロピルトリデシルベンゼンスルフォニルチタネート等が例示され、その配合量は、ポリイミド樹脂全量に対して0.01～5重量%である。

ノニオン系界面活性剤としては、脂肪酸モノグリセリンエステル、脂肪族ポリグリコールエステル、脂肪族アルカノールアミド等が例示され、その配合量は、ポリイミド樹脂全量に対して0.01～5重量%である。

次に、本発明の樹脂組成物は、上記ポリイミド樹脂を構成成分の1つとしている。このため、本発明の樹脂組成物を硬化させた場合、好ましい実施態様においては、1.5%以下、より好ましくは1.3%以下、特に好ましくは1.0%以下という優れた低吸水率を発現することを可能とする。また、本発明の樹脂組成物を硬化させた場合、ポリイミド樹脂の優れた耐熱性、低吸水率の特性に、さらにエポキシ樹脂を用いることによる良好な接着性を付与することができる。

本発明の樹脂組成物は、上記のようにして得られる本発明のポリイミド樹脂と熱硬化性樹脂、例えば、エポキシ樹脂及び必要に応じて用いられる硬化剤その他の成分を均一に攪拌混合することにより得られる。本発明の樹脂組成物では、特

にエポキシ樹脂を用いることにより、本発明に用いられるポリイミド樹脂の特性に加えて、さらに良好な接着性を付与することができる。

ここで用いられる熱硬化性樹脂としては、ビスマレイミド、ビスアリルナジイミド、フェノール樹脂、シアナート樹脂等を用いるが、諸特性のバランスから、特にエポキシ樹脂を用いることが望ましい。エポキシ樹脂としては、任意のエポキシ樹脂が本発明に使用可能である。例えば、ビスフェノール系エポキシ樹脂、ハロゲン化ビスフェノール系エポキシ樹脂、フェノールノボラック系エポキシ樹脂、ハロゲン化フェノールノボラック系エポキシ樹脂、アルキルフェノールノボラック系エポキシ樹脂、ポリフェノール系エポキシ樹脂、ポリグリコール系エポキシ樹脂、環状脂肪族エポキシ樹脂、クレゾールノボラック系エポキシ樹脂、グリシジルアミン系エポキシ樹脂、ウレタン変性エポキシ樹脂、ゴム変性エポキシ樹脂、エポキシ変性ポリシロキサン等を用いることができる。具体的には、エピコート 828（油化シェル社製）等のビスフェノール A 型樹脂、180S65（油化シェル社製）等のオルソクレゾールノボラック樹脂、157S70（油化シェル社製）等のビスフェノール A ノボラック樹脂、1032H60（油化シェル社製）等のトリスヒドロキシフェニルメタンノボラック樹脂、ESN375 等のナフタレンアラールノボラック樹脂、テトラフェニロールエタン 1031S（油化シェル社製）、YGD414S（東都化成）、トリスヒドロキシフェニルメタン EPPN502H（日本化薬）、特殊ビスフェノール VG3101L（三井化学）、特殊ナフトール NC7000（日本化薬）、TETRAD-X、TETRAD-C（三菱瓦斯化学社製）等のグリシジルアミン型樹脂などが挙げられ、特にエポキシ基を 2 以上含むものが、反応性に優れる点で好ましい。また、エポキシ当量が、250 以下のものは、接着性を高める点で好ましい。エポキシ樹脂とフェノール樹脂、シアナート樹脂等の熱硬化性樹脂との併用であってもよい。なお、エポキシ当量は、エポキシ樹脂の分子量をエポキシ基の数で割ったものである。

熱硬化性樹脂、特にエポキシ樹脂の混合割合は、熱可塑性樹脂であるポリイミド 100 重量部に対して、1～50 重量部、好ましくは 5～30 重量部加えるのが望ましい。少なすぎると接着強度が低く、多すぎると柔軟性、耐熱性、さら



には耐放射線性に劣るものとなる。

本発明の樹脂組成物には、上記熱硬化性樹脂の他、さらに、吸水性、耐熱性、接着性等の特性向上要求に応じて、酸二無水物系、アミン系、イミダゾール系等の一般に用いられるエポキシ硬化剤、促進剤や種々のカップリング剤を併用する。

本発明において、樹脂組成物の1実施態様として、含有するポリイミド樹脂が、アミン末端を有するポリイミド・オリゴマーであり得る。

アミン末端を有するポリイミド・オリゴマーは、その前駆体であるアミン末端を有するポリアミド酸・オリゴマーを脱水閉環して得られる。アミン末端を有するポリアミド酸・オリゴマーは、上記式(1)で表されるエステル酸二無水物および上記式(4)及び/または式(6)で表される1種以上のジアミン成分を、実質的にジアミン成分の過剰となる配合で重合して得られる。好ましくは例えば、エステル酸二無水物1molに対して、ジアミン成分を1.02mol~1.1molの配合で重合して得られる。重合は、通常、有機極性溶媒中で行われる。

アミン末端を有するポリイミド・オリゴマーは、その前駆体であるアミン末端を有するポリアミド酸・オリゴマーを脱水閉環して得られる。アミン末端を有するポリアミド酸・オリゴマーは、上記式(1)で表されるエステル酸二無水物および上記式(4)または式(6)で表される1種以上のジアミン成分を、実質的にジアミン成分の過剰となる配合で重合して得られる。好ましくは例えば、エステル酸二無水物1molに対して、ジアミン成分を1.02mol~1.1molの配合で重合して得られる。重合は、通常、有機極性溶媒中で行われる。

ポリイミド・オリゴマーを合成するためには、好ましくは、アルゴン、窒素などの不活性雰囲気中において、式(4)および/または式(6)で表される1種以上のジアミンと、式(1)で表されるエステル酸二無水物より選択される酸二無水物を有機極性溶媒中に溶解または拡散させて、重合を行い、ポリアミド酸・オリゴマーの溶液を得る。ポリアミド・オリゴマーの合成過程は、上記本発明にかかるポリイミド樹脂と同様の方法で行い得る。

ポリイミド・オリゴマーの数平均分子量は、好ましくは、2000~5000

0であり、より好ましくは3000～40000であり、さらに好ましくは、5000～30000である。ポリイミド・オリゴマーの数平均分子量2000以上であると、組成物を硬化して得られる硬化物が必要な機械的強度を保持し得る。また、アミノ基を末端に持つポリイミド・オリゴマーの数平均分子量が5000以下である場合、エポキシ樹脂との反応点となるアミノ基の量がエポキシ基に対し相対的に適量であり、架橋密度が適度であり、空疎な部分がなく構造的に安定する。このため、溶媒の侵入等を防止することができ、エレクトロニクス用材料の信頼性試験であるPCT (Pressure Cooker Test) 処理後の引き剥し強度保持率を良好にすることができる。

このようにして得られたアミン末端を有するポリイミド・オリゴマーのアミノ基とエポキシ樹脂のエポキシ基とは、化学反応して架橋し、新たな化学結合を多点で生成する。このため、ポリイミド・オリゴマーがエポキシ樹脂の硬化剤と同様の作用効果を奏するので、架橋密度が増し、吸水性が低くなる。また、エポキシ基と反応していないポリイミド・オリゴマー部分がガラス転移温度を比較的低温において有するため、全体として、低吸水性および低温接着を可能とする。ポリイミド・オリゴマーのアミン末端は、エポキシ樹脂と化学的に結合し得るという特徴を有する。本発明の樹脂組成物においては、ポリイミド・オリゴマーのアミン末端は、エポキシ樹脂と化学的に結合していてもよく、また結合していなくてもよい。最終的に接着剤用樹脂組成物が硬化するまでにポリイミド・オリゴマーのアミン末端と、エポキシ樹脂との化学的な結合が形成すれば、本発明の効果が得られる。従って、硬化前の本発明の樹脂組成物中において、当該ポリイミド・オリゴマーのアミン末端と、エポキシ樹脂との化学的な結合が形成しているか否かに拘わらず、本発明の効果は得られる。

例えば、フレキシブル銅張積層板として使用すると、ポリイミド・オリゴマーのアミン末端とエポキシ樹脂とが化学的に結合して、多点で架橋点を有し構造が緻密となり、溶媒の侵入等が少なくなるという利点を有する。例えば、エレクトロニクス用材料の信頼性試験であるPCT (Pressure Cooker Test) 処理後の引き剥し強度保持率が、好ましくは60%以上、より好まし

くは70%以上、さらに好ましくは80%以上、という高い保持率を発現することが可能になる。

本発明にかかる樹脂組成物の他の好ましい実施態様としては、樹脂組成物の硬化後に含まれる有機溶媒の残揮発分を3重量%以下に抑え得る。本発明の樹脂組成物に含まれる1種または2種以上の溶媒は、ポリイミドおよびエポキシ樹脂を溶解するものであれば特に限定されないが、硬化後の残揮発分を3重量%以下に抑制し得る種類および量に限定される。また、経済性および作業性の点を考えて沸点が160℃以下の低沸点溶媒が好ましい。なお、本明細書中では、「低沸点溶媒」とは、160℃以下の沸点を有する溶媒をいう。130℃以下の沸点を有する溶媒がより好ましく、さらに好ましくは、105℃以下の沸点を有する溶媒である。このような低沸点溶媒としては、好適には、テトラヒドロフラン（以下、THFと略す。沸点66℃）、1,4-ジオキサン（以下、ジオキサンと略す。沸点103℃）、1,2-ジメトキシエタン（モノグリム）（沸点84℃）が例示される。これらは、1種で使用しても良いし、2種以上組み合わせて用いることもできる。

樹脂組成物を硬化させた硬化物中の残揮発分を3重量%以下、好ましくは2重量%以下、特に好ましくは1重量%以下とする。

残揮発分は、例えば、ガス・クロマトグラフィー法等により簡便に測定し得る。残揮発分を測定するための硬化物は、以下のように作製する。接着剤をガラス板上に流延し、100℃で10分間乾燥後、ガラス板より引き剥し、鉄枠に固定しさらに150℃で20分乾燥し、厚み25μmのシートを得る。得られたシートをポリイミドフィルム（アピカル50AH、鐘淵化学工業社製）と厚さ25μmの銅箔とで挟み込み、温度200℃、圧力3MPaで20分加熱加圧し、銅張フレキシブル積層板を得る。この積層板中の接着剤硬化物を、硬化物中に存在する溶媒とは異なる溶媒を用いて溶解し、一定濃度（例えば5重量%）の試料を作製し、キャリアガス中で気化させ、FID等の検出器等で残揮発分の重量を測定することができる。この際、あらかじめ、残揮発分候補の溶媒をそれぞれ単品で、残揮発分と異なる溶媒に種々濃度で溶解した溶液を作製し、それぞれの溶液をガ

ス・クロマトグラフィー用カラム中のキャリアガス中で気化させ、FID等の検出器等で残揮発分の重量を測定するための検量線作成を行えば、容易に測定ができる。

樹脂組成物を硬化させた硬化物中の残揮発分を3重量%以下、好ましくは2重量%以下、特に好ましくは1重量%以下と低減させることにより、樹脂組成物を接着剤として、例えば、フレキシブル銅張積層板として使用すると、接着力が非常に良好になる。例えば、エレクトロニクス用材料の信頼性試験であるPCT (Pressure Cooker Test) 処理後の引き剥し強度保持率が、好ましくは60%以上、より好ましくは70%以上、さらに好ましくは80%以上、という高い保持率を発現することが可能になる。

本発明の樹脂組成物の吸水率は、樹脂組成物の配合を適宜調整することにより、当業者が容易に調整することができる。好ましい実施態様において、本発明の組成物を硬化して得られる硬化物の吸水率が1.5%以下とされる。

なお、吸水率を測定するための樹脂硬化物は、以下のように作製する。接着剤をガラス板上に流延し、100℃で10分間乾燥後、ガラス板より引き剥し、鉄枠に固定しさらに150℃で20分乾燥し、厚み25 $\mu$ mのシートを得る。得られたシートをポリイミドフィルム（アピカル50AH、鐘淵化学工業社製）と厚さ25 $\mu$ mの銅箔とで挟み込み、温度200℃、圧力3MPaで20分加熱加圧し、銅張フレキシブル積層板を得る。この積層板中の接着剤硬化物の吸水率は、公知の任意の方法で測定され得る。例えば、ASTM D570に基づいた測定により算出できる。

本発明にかかる樹脂組成物は、その製造方法および、各成分の混合の時期については限定されない。具体的に述べると、熱可塑性ポリイミドと熱硬化性樹脂を含む樹脂溶液は、熱可塑性ポリイミド溶液にそのまま熱硬化性樹脂を添加し、樹脂溶液とし得る。あるいは、熱可塑性ポリイミド溶液に低沸点溶媒を添加し、更に熱硬化性樹脂を加えて、攪拌混合して樹脂溶液を調整し得る。この他に、ポリアミド酸の重合の際に用いる貧溶媒中に、ポリイミド溶液を投入して、ポリイミド樹脂を析出させて未反応モノマーを取り除いて精製し、乾燥させ固形のポリイ

ミド樹脂としてから、適宜、本発明の樹脂組成物とすることもできる。貧溶媒は、溶媒を良好に溶解するがポリイミドは溶解しにくい性質を有し、例示すると、アセトン、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ベンゼン、メチルセロソルブ、メチルエチルケトン等が例として挙げられるが、これに限定されない。

また、特に限定されないが、上記のように精製した固形状の熱可塑性ポリイミド樹脂を、使用に際し、この精製ポリイミド樹脂を上記熱硬化性樹脂と共に再び有機溶媒に溶解し、濾過精製ワニスの状態として得ることもできる。この時使用される有機溶媒は、特に限定されず、当業者に公知のいずれの有機溶媒でも使用できる。

従来のポリイミド系接着剤では、銅箔等の金属およびポリイミド等の樹脂フィルムに対して接着性が十分でなく、またエポキシ樹脂との混合は、その難溶性より困難であったのに対し、本発明の樹脂組成物は、銅箔等の金属箔やポリイミドフィルムとの接着性が良好である。また本発明の樹脂組成物は、有機溶媒に対する溶解性が良好であるので、使用に際し加工性に優れる。また、有機溶媒に対する溶解性が良好であり、さらに低温で接着し得る等の特性を有する。すなわち、具体的には、反応硬化後の吸水率が、1.5%以下、好ましくは、1.3%以下、1.0%以下という優れた低吸水率を有し、また半田耐熱性に優れ、かつ耐熱性、接着性共に優れており、接着剤として用いる際に、約250℃以下の温度で接着可能である。従って、使用に際して加工性に優れる。例えば、前記ポリアミド酸重合体をイミド化して得られたポリイミドおよびエポキシ樹脂の溶液を、直接シート状に形成した状態として用いることができる。例えば、そのままプリント配線基板等としても用い得る。また、接合部材等として、電子機器、特にフレキシブル印刷回路基板、TAB用テープ、複合リードフレーム、積層材料等に好適に用いられ得る特性を有する。

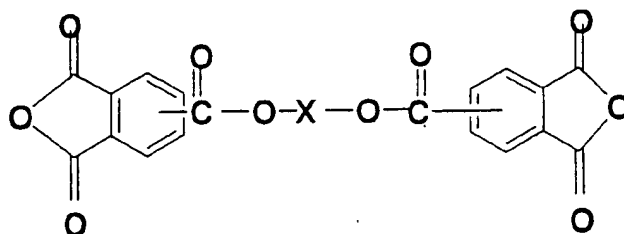
さらに本発明の組成物は、ポリイミドとして、アミン末端を有するポリイミド・オリゴマーを用いた場合は、そのアミン末端がエポキシ樹脂と化学的に結合し得るため樹脂組成物中の多点で架橋点を有し構造が緻密となり、溶媒の侵入等が少なくなる。その結果、エレクトロニクス用材料の信頼性試験であるPCT(P

ressure Cooker Test) 処理後の引き剥し強度保持率が、好ましくは60%以上、より好ましくは70%以上、さらに好ましくは80%以上、という高い保持率を発現することが可能となる。また半田耐熱性に優れ、かつ耐熱性、接着性ともに優れており、接着剤として使用する際に比較的低温、例えば、約250℃以下の温度で接着可能な組成物が提供される。

次に、本発明にかかるポリイミド系接着剤溶液は、有機溶媒に、上記得られた本発明の熱可塑性ポリイミド樹脂、上述のエポキシ樹脂および硬化剤を溶解させて得られるが、特に環状エーテル系溶媒を含有する有機溶媒を使用した本発明のポリイミド系接着剤溶液は、比較的低温で溶媒を乾燥除去できるため、その後の積層では強力な接着力を発現する。

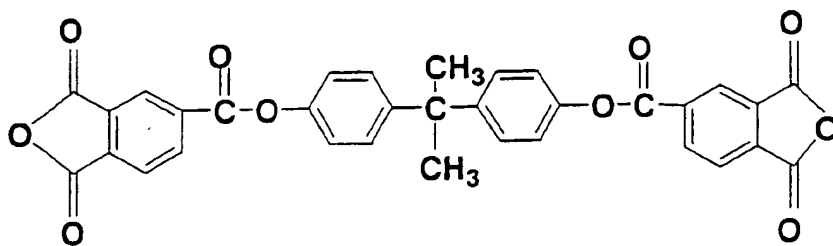
環状エーテル系溶媒としては、テトラヒドロフラン (THF)、1,4-ジオキサン、ジオキソランが好ましく用いられ得る。また、複数の溶媒を混合した混合有機溶媒を用いる場合には、極性有機溶媒と組み合わせた方が好ましいが、環状エーテル系溶媒を30重量%以上、好ましくは50重量%以上含有するほうが本発明の効果が発現しやすい。なお環状エーテル系溶媒と組み合わせる有機極性溶媒としては、ジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシド等のスルホキシド系溶媒、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジエチルホルムアミド等のホルムアミド系溶媒、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジエチルアセトアミド等のアセトアミド系溶媒が挙げられる。

本発明の接着剤溶液に用いられる熱可塑性ポリイミド樹脂は分子中に含まれる酸二無水物残基の50モル%以上が、一般式(1)



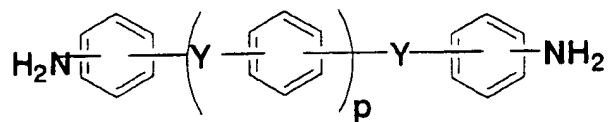
(式中、Xは $-(CH_2)_k-$ 、または芳香環を含む二価の基を示し、kは、1以上10以下の整数である。)で表されるエステル酸二無水物残基であることを特徴としている。この構造を有するために、上記有機溶媒への溶解性が良好である。

一般式(1)で表される酸二無水物の好ましい例としては、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンジベンゾエート-3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸二無水物、p-フェニレンビス(トリメリット酸モノエステル無水物)、4, 4'-ビフェニレンビス(トリメリット酸モノエステル無水物)、1, 4-ナフタレンビス(トリメリット酸モノエステル無水物)、1, 2-エチレンビス(トリメリット酸モノエステル無水物)、1, 3-トリメチレンビス(トリメリット酸モノエステル無水物)、1, 4-テトラメチレンビス(トリメリット酸モノエステル無水物)、1, 5-ペンタメチレンビス(トリメリット酸モノエステル無水物)、1, 6-ヘキサメチレンビス(トリメリット酸モノエステル無水物)等が挙げられるが、一般式(7)



で表される2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンジベンゾエート-3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸二無水物は特に好ましい。

また、上記の酸二無水物と反応させるジアミン成分としては、上記ポリイミド樹脂に用いられるジアミンであれば、限定されないが、特には、一般式(4)



(式中、Yは、単結合、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-(\text{CH}_2)_q-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$ 、で表わされる基からなる群より選択されるいずれかの結合基であり、p、qは1～5の整数を表わす。)で表されるジアミン化合物、特にビス(アミノフェノキシフェニル)スルホンが好ましい。

なお、一般式(4)において、複数個のYは各繰り返し単位間で同一であっても異なっても良く、各ベンゼン環の水素は当業者の考え得る範囲内で種々の置換基で適宜置換され得る。例えば、メチル基、エチル基等の炭化水素基やBr、Cl等のハロゲン基を挙げることができるが、これらの置換基に限定されない。さらに、一般式(4)で表されるジアミン化合物中、メタ位にアミノ基を有する一般式(6)で表わされるジアミン化合物は、それを用いた熱可塑性ポリイミドの有機溶媒への溶解性が良好なため加工性に優れた接着剤溶液が得られて好ましい。なお、一般式(4)で表されるジアミン化合物は、2種以上を混合して用いても良い。

上記ジアミン化合物およびエステル酸二無水物より得られるポリアミド樹脂は、従来の殆どの熱可塑性ポリイミドは不溶もしくは難溶であった上記環状エーテル系溶媒を含有する有機溶媒に、可溶である。

本発明のポリイミド系接着剤溶液は、上記環状エーテル系溶媒を含有する有機溶媒に上記ポリアミド樹脂、および前述のエポキシ樹脂を溶解する。エポキシ樹脂の混合割合は、熱可塑性樹脂であるポリイミド100重量部に対して、1～50重量部、好ましくは5～30重量部加えるのが望ましい。少なすぎると接着強度が低く、多すぎると柔軟性、耐熱性、さらには耐放射線性に劣るものとなる。

その他硬化剤、促進剤、あるいは種々のカップリング剤を混合し得る。この接着剤溶液の濃度は溶液重量を分母とする固形分(熱可塑性ポリイミド+エポキシ樹脂+硬化剤)量で5～50重量%、好ましくは10～40重量%、特に好ましくは15～30重量%である。また、溶解の手順等は作業性等を考慮し適宜決めればよい。

次に、本発明にかかるフィルム状接合部材の実施態様の1例として、熱硬化性



樹脂を、上記得られた熱可塑性ポリイミド樹脂を含むベースフィルムの片面または両面に積層し加熱乾燥して得ることができる。あるいは、上記熱硬化性樹脂を支持体上にキャストし溶媒を取り除きシートとした後に、熱可塑性ポリイミド樹脂を含むベースフィルムに貼り合わせて得ることもできる。

また、上記ポリイミドフィルムに積層する熱硬化性樹脂層の厚みは、0.5～5 μmの範囲が好ましい。さらに、0.5～3 μmの範囲が好ましい。厚みは、0.5 μm以下であると、接着力が充分でなく、また、5 μm以上であると、機械的強度が少なく、フィルムが脆くなる。

本発明にかかるフィルム状接合部材の他の実施態様は、ポリイミドフィルムに、熱可塑性ポリイミド樹脂及び熱硬化性樹脂及びその他の成分を均一に攪拌混合した樹脂組成物を片面または両面に積層することにより得ることができる。具体的には、本発明に用いられる熱可塑性ポリイミドと熱硬化性樹脂を含む樹脂組成物溶液は、熱可塑性ポリイミド樹脂を溶媒に溶解したポリイミド樹脂溶液を得た後、熱硬化性樹脂、及びその他の成分を添加して樹脂組成物溶液とし、ポリイミドフィルムに塗布乾燥し得ることができる。あるいは、上記のようにして得た樹脂組成物溶液を支持体上にキャストし、溶媒を取り除きシートとした後、ポリイミドフィルムに貼り合わせて得ることもできる。

樹脂組成物層を積層するポリイミドフィルムは、一般に知られているアピカル、カプトン、ユーピレックス等を用いることができるが、これらに限定されない。ポリイミドフィルムの厚みは使用に際し、適宜選択され得る。また、上記ポリイミドフィルムに積層する熱可塑性ポリイミドと熱硬化性樹脂を含む樹脂組成物層の厚みは使用に際する要求に応じて、適宜選択され得るが、5～30 μmの厚さが好ましい。厚みが薄すぎると接着性が低下することがあり、厚すぎると有機溶媒の乾燥除去が困難となり発泡が生じる場合があるからである。

本発明のフィルム状接合部材の接着条件としては、十分に接着硬化し得る接着条件であればよい。1例を挙げると、加熱温度150℃～250℃、圧力0.1～1.0 MPa、加熱時間5～20分程度の条件である。

本発明にかかるフィルム状接合部材は、例えば、銅箔・アルミ箔・42合金等

の金属箔や別のフィルム、印刷回路基板等を加熱加圧して接着する場合に用い得る。この別のフィルムの種類は特に限定されず、例えばポリイミドフィルム及びポリエステルフィルム等が挙げられる。また、この場合の接着条件としては、接着硬化するために必要十分である接着条件であれば特に限定されず、具体的には加熱温度150℃～250℃、圧力0.1～10MPaで加熱時間5～20分程度の条件で加熱加圧することが好ましいが、これらの条件に限定されない。上記のように、本発明のフィルム状接合部材は、フレキシブル印刷回路基板、TAB用テープ、複合リードフレーム、積層材料等に好適に用いられる。

また、本発明にかかるフィルム状接合部材は、低温での加工性、柔軟性、耐放射線性等の優れた特性を有することから、線材被覆用接着性積層フィルムとして用いることができ、特に超伝導用線材等の被覆に適する。

本発明にかかる線材被覆用接着性積層フィルムは、ポリイミドフィルムと、熱硬化性樹脂および上記得られた熱可塑性ポリイミド樹脂を含む接着層を積層して構成される。

接着層を積層するポリイミドフィルムは、一般に知られているアピカル、カプトン、ユーピレックス等を用いることができるが、これらに限るものではない。また、ポリイミドフィルムの厚みは5～300μm、好ましくは10～125μmである。

上記ポリイミドフィルムに積層する熱可塑性ポリイミドと熱硬化性樹脂を含む接着層の厚みは1～20μm、好ましくは3～10μmである。

次に、本発明の線材被覆用接着性積層フィルムを得る方法としては、例えば、上述のようにして得られた熱可塑性ポリイミド樹脂と熱硬化性樹脂からなる本発明の樹脂組成物をフィルム状に形成したものを、他のポリイミドフィルム上に積層して熱圧着させることにより得ることができる。

なお、本発明の線材被覆用接着性積層フィルムは、フィルム状に形成された本発明の熱可塑性ポリイミド樹脂及び熱硬化性樹脂及び剥離紙を重ねて熱圧着し、使用時に剥離紙を剥がすように構成してもよい。

あるいは、熱可塑性ポリイミド及び熱硬化性樹脂からなる本発明の樹脂組成物

を有機溶媒に溶解した溶液、特に、本発明の接着剤溶液を直接ポリイミドフィルムに流延・塗布した後乾燥させ、目的とする線材被覆用接着性積層フィルムを得てもよい。

得られた本発明にかかる線材被覆用接着性積層フィルムは、例えば、その後そのまま巻き取られ、あるいはポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレン、ポリエチレンなどのフィルムを、線材被覆用接着性積層フィルムの接着層側にスペーサーとして配設して巻き取られ、適宜、所定の幅に形成され、線材の被覆に提供され得る。

なお、かかる線材被覆用接着性積層フィルムの線材への被覆は、通常行われている方法から適宜選択して行われる。例を挙げると、以下のようにして行われる。例えば図1に示すように、一定幅の線材被覆用接着性積層フィルム10を線材12の外周に積層フィルム10の両端部が重なり合うようにスパイラル状に巻き付けた後、所定の温度に加熱し、接着層14を介しポリイミドフィルム16を線材12に接着させる。また、図2に示すように、線材被覆用接着性積層フィルム10の両端部が接して、重なり合わないよう巻き付けることも可能である。更に、図3に示すように、線材被覆用接着性積層フィルム10の幅を線材12の外周の長さよりも若干長く形成しておき、線材被覆用接着性積層フィルム10を線材12に沿って巻き付けて、端部を接着または圧着してもよい。

あるいは、図4(a)に示すように、積層フィルム10を、線材12の外周に接着層14が外側になるように巻き付けた後、更にその外側に接着性を有しない他のフィルム18の端部を少し重複して、または端部間に間隙を設けて巻き付ける。そして、これを加熱加圧して接着層14を融解させ、積層フィルム10の端部の重複部分のポリイミドフィルム16同士を接着するとともに、外側に巻き付けられたフィルム18と接着層14とを接着させてもよい。かかる方法によると、図4(b)に示すように、本願の積層フィルムが他のフィルム18に接着してチューブ状に形成され、線材12に密着しない状態で線材12の外周を被覆することができる。かかる構成を採用すると、線材の被覆に際し、線材の劣化を引き起こさず、柔軟性、接着性、加工性等の線材に適する優れた特性が認められ、好ま

しい。なお、フィルム18は、本発明の積層フィルム10を構成する上述のポリイミド16と同一のものであっても異なるものであってもよい。

また、本発明の線材被覆用接着性積層フィルムは、図5～7に示すように、特に加速器に用いられ得る。例えば、図5(a)のように、加速器用超伝導線材12の外周に一定幅のポリイミドフィルム18を端部が重なりあうように巻きつける。その上に、図5(b)に示すように、一定幅の本発明にかかる線材被覆用接着性積層フィルム10を接着層14を外側にしてこの積層フィルム10の両端部の間に隙間を設け、スパイラル状に巻き付ける。図6は、その断面を示した図である。その後、複数の被覆した線材を、所定の温度に加熱し、接着層14を介し超伝導線材同士を接着させる。この線材被覆用接着性積層フィルムを被覆した線材は、図7に示すような態様で加速器に用いられ得る。

本発明にかかる線材被覆用接着性積層フィルムのように、予め他のポリイミドフィルムと接着層が積層されてなるものを用いることにより、取り扱いや作業性が容易となり、生産性が向上する。

また、本発明において接着層として用いられる熱可塑性ポリイミド及び熱硬化性樹脂からなる接着フィルムは、それ自体を絶縁被覆材として用いることも可能であり、フィルム状の熱可塑性ポリイミド及び熱硬化性樹脂からなる樹脂と剥離紙とを二重に重ねて線材に巻き付け、熱圧着した後、剥離紙を剥がすようにして用いてもよい。

さらに、熱可塑性樹脂及び熱硬化性樹脂で構成されるフィルム状とした接着フィルムと、例えばアピカル（鐘淵化学工業株式会社製）のような市販の他のポリイミドフィルムとを二重に重ねたものを線材に巻き付けて直接熱圧着して被覆してもよい。

本発明の線材被覆用接着性積層フィルムは、低温での加工性、柔軟性、耐放射線性に優れ、かつ水分の吸着による性能の劣化が少なく、線材に被覆して通電する際の誘電損失が少なく、さらに接着性に優れたものである。すなわち、本発明において接着層の成分として用いられる熱可塑性ポリイミドはその組成により100℃～250℃の範囲内で明確なガラス転移温度を有し、そのガラス転移温度

に近い温度においてラミネートすることにより、溶融し、熱硬化性樹脂の硬化を促進し得る。従って、本発明の積層フィルムを接着層を内側にして例えば線材等に巻き付けた後、ガラス転移温度すなわち100℃～250℃近辺に加熱することにより、線材被覆用接着性積層フィルムは線材と接合する。このため、線材は加熱による影響をあまり受けることなく、劣化することもない。また、接着層に用いられる熱可塑性ポリイミド樹脂は、従来のポリイミドに比較して、大幅に低吸水率を示し、水分の吸着による性能の劣化が少ない。さらに、誘電率が3.2以下と小さいため、線材に通電する際、誘電損失が少なく、つまりは線材の加熱を抑制することができる。また、耐放射線性において優れた特性を示すことも確認されている。

これらの特性は、超伝導線材等の被覆に適し、加速器用超伝導マグネットに使用する用途に特に好ましく用いられるが、その他用途は特に限定されない。

以上、本発明にかかるポリイミド樹脂、およびこれを用いた樹脂組成物、フィルム状接合部材、線材被覆用接着性積層フィルムの実施の形態を種々説明したが、本発明はこれらの形態のみに限定されるものではなく、本発明のフィルム状接合部材は、本発明はその趣旨を逸脱しない範囲内で、当業者の知識に基づき種々なる改良、修正、変形を加えた態様で実施得るものである。

#### 実施例

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、これら実施例は、本発明を説明するものであり、限定するためのものではない。

・吸水率は、ASTM D570に基づいた測定により算出した。フィルム状の組成物、厚み25μmの組成物のシートを、150℃で3時間加熱して硬化させた組成物シートを得た。このような硬化後のシートをさらに、150℃、30分間乾燥させたものの重量をW1とし、24時間蒸留水(20℃、60%RH環境下)浸漬後、表面を拭き取ったものの重量をW2とし、下記式により算出した。

$$\text{吸水率}(\%) = (W2 - W1) \div W1 \times 100$$

・誘電率は、J I S C 6481に準拠し、Qメータ法(1kHz)で評価し、算出した。

・ピール強度は、J I S C 6481に準拠し、常態；20℃、高温時；150℃について、以下の条件で測定した。すなわち、得られたFCC Lの銅パターン幅が3mmとなるようにサンプルを切り出し、引張試験器(島津製作所(株)製" S-100-C")により、ピールテストスピード50mm/minで90度剥離の引張試験を行った。n=5の平均値による測定値である。

・実施例10-14及び比較例8-9中における物性の測定方法は次の通りである。

(a) 固有粘度

ポリアミド酸の固有粘度をオスワルド型粘度計で $30 \pm 1$ ℃にて測定した。固有粘度が高いほど重合度が高く、最終ポリイミドとしての機械特性等に優れる。具体的には、異なる溶液の濃度をいくつか求めて粘度/濃度を濃度に対してプロットし、得られた直線を濃度ゼロに補外して求めた。

(b) ガラス転移温度

示差走査熱量計(DSC220、セイコー電子工業社製)を使用し、昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ の条件にて、吸熱開始温度を測定した。この吸熱開始温度をガラス転移温度とした。ガラス転移温度が低いほど、加工性に優れる。

(c) 基盤目テープ試験

J I S K-5400に準拠して実施した。点数は10点満点で、点数が高いほど密着性に優れる。

(d) 引張強度

J I S K-7172に準拠して実施した。数値が高いほど機械的強度に優れる。

・実施例15-27および比較例10-19のPCT処理物性測定は、以下のように行った。

エレクトロニクス用材料の信頼性試験であるPCT(Pressure Cooker Test)処理の条件は、 $121^\circ\text{C}$ 、湿度100%、48時間、とした。

PCT処理後の引き剥がし強度の保持率は、PCT処理前の引き剥がし強度を $F_1$ とし、PCT処理後の引き剥がし強度を $F_2$ とし、下記式：

$$\text{PCT処理後の引き剥がし強度の保持率 (\%)} = F_2 \div F_1 \times 100$$

により算出した。

・実施例15-21および比較例10-15における、残揮発分は、ガス・クロマトグラフィー法により測定した。測定条件は、次の通りである。

(測定条件)

装置：ヒューレットパッカード (HP社) Chem Station

キャリアガス：ヘリウム

カラム：HP社 HP-Wax Bonded Polyethylene Glycol

キャリア流量：45 ml/min

検出器：FID

樹脂組成物の重量を $W_3$ とし、ガス・クロマトグラフィー法により測定した残揮発分相当重量を $W_4$ とし、下記式：

$$\text{残揮発分 (重量\%)} = W_4 \div W_3 \times 100$$

により算出した。

・実施例28-30および比較例20-22のフィルム状積層部材の特性評価は、以下のように行った。

1. 残溶媒量 以下の手順で測定を行った。

- ① サンプルフィルムを熱分解装置に投入、分解気化。
- ② 分解されて発生したガスをGC-MSのカラムに送り込み測定開始。
- ③ 得られたピークエリアを検量線のピークエリアと比較し、溶媒量を算出。
- ④ サンプルとして分解したフィルムの重量と、算出された溶媒の重量比から、残溶媒量を算出。

なお検量線の作成は以下の方法による。

- ① 検出対象となる溶媒をGC-MSにインジェクションし、ピークエリアを求める。
- ② 溶媒のインジェクション量をいくつか変えて同様の測定を行い、ピークエリアを求める。

③得られた結果を、x 軸：溶媒量、y 軸：ピークエリアのグラフにプロットする。

④プロットを基に検量線を得る。

この検量線に、フィルムを熱分解して GC-MS で測定して得られたピークエリアを対応させれば、フィルムに含まれる溶媒量が明らかになる。

なお測定装置と測定条件は以下の通りである。

熱分解装置：日本分析工業 JHP-3

GC：ヒューレットパッカード Hp5890-II

MS：ヒューレットパッカード Hp5871A

- ・ 分解条件：358℃×5秒

- ・ カラム：DB-5 キャピラリカラム

- ・ 温度プロファイル：35℃（5分）→昇温（10℃/分）→150℃（1.5分）

- ・ 注入口/検出器：250℃/280℃

- ・ オープン/ニードル温度：200℃/200℃

- ・ スプリット比：1/30

- ・ サンプル量：0.5mg

2. 引剥強度 以下の手順で積層部材と銅箔を接着したときの引剥強度の測定を行った。

フィルム状積層部材と18μmの電解銅箔とを重ね合わせ、温度200℃、圧力3MPaで20分間加熱加圧し、銅張フレキシブル積層板を得た。得られた銅張りフレキシブル積層板の引き剥し強度を、JIS C6481に従って測定した。但し導体幅は3mmで測定した。

- ・ 実施例35-42、比較例29-33中のガラス転移温度測定は、以下のように行った。

ガラス転移温度は、DMA法に従って、DMS200（日本電子工業）を用い、動的粘弾性データよりガラス転移点を算出した。

（実施例1）

容量500mlのガラス製フラスコに、ジメチルホルムアミド（以下、DMF



という。) 280 gに3, 3'-ビス(アミノフェノキシフェニル)プロパン(メタ型: 以下、BAPP-Mという。) 0. 1487 molを仕込み窒素雰囲気下で攪拌溶解する。さらにフラスコ内を窒素置換雰囲気下、溶液を氷水で冷却しつつ攪拌し、2, 2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンジベンゾエート-3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸二無水物(以下、ESDAという。) 0. 1487 molを粘度に注目しながら徐々に添加した。粘度が1500 poise に達したところでESDAの添加をやめポリアミド酸重合体溶液を得た。

容量500 mlのガラス製フラスコに、ジメチルホルムアミド(以下、DMFという。) 280 gに3, 3'-ビス(アミノフェノキシフェニル)プロパン(メタ型: 以下、BAPP-Mという。) 0. 1487 molを仕込み窒素雰囲気下で攪拌溶解する。さらにフラスコ内を窒素置換雰囲気下、溶液を氷水で冷却しつつ攪拌し、2, 2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンジベンゾエート-3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸二無水物(以下、ESDAという。) 0. 1487 molを粘度に注目しながら徐々に添加した。粘度が1500 poise に達したところでESDAの添加をやめポリアミド酸重合体溶液を得た。

このポリアミド酸溶液に、DMF 150、 $\beta$ -ピコリン 35 g、無水酢酸 60 gを加え1時間攪拌した後、さらに100℃下で1時間攪拌し、イミド化させた。その後、高速で攪拌したメタノール中にこの溶液を少しずつ垂らした。メタノール中に析出した糸状のポリイミドを100℃で30分乾燥後、ミキサーで粉碎し、メタノールでソックスレー洗浄を行い、100℃で2時間乾燥させ、ポリイミド粉末を得た。

上記で得たポリイミド粉末を20 g、ビスフェノールA系のエポキシ樹脂; エピコート 828 (油化シェル社製) を5 g、硬化促進剤として2-エチル-4-メチルイミダゾール 0. 015 gを83 gのDMFに溶解した。得られたワニスガラス板上に流延し、100℃で10分間乾燥後、ガラス板より引き剥し、鉄枠に固定しさらに150℃で20分乾燥し、厚み25  $\mu$ mのシートを得た。得られたシートをポリイミドフィルム(アピカル 50 AH、鐘淵化学工業社製) と厚さ25  $\mu$ mの銅箔で挟み込み、温度200℃、圧力3 MPaで20分加熱加圧し、

銅張フレキシブル積層板を得た。

(実施例 2)

実施例 1 で得たワニスをポリイミドフィルム（アピカル 50 AH、鐘淵化学工業株式会社製）に塗布して、100℃で10分、さらに150℃で20分加熱乾燥させ厚み25μmの接着剤層を形成した。得られた接着剤層付き片面ポリイミドフィルムと25μm銅箔を温度200℃、圧力3MPaで20分間加熱し、銅張フレキシブル積層板を得た。

(実施例 3)

実施例 1 で得たポリイミド粉末20g、グリシジルアミン型エポキシ樹脂；ETRAD-C（三菱瓦斯化学株式会社製）5gを83gのDMFに溶解した。得られたワニスをガラス板上に流延し、100℃で10分間乾燥後、ガラス板より引き剥し、鉄枠に固定しさらに150℃で20分乾燥し、厚み25μmのシートを得た。得られたシートをポリイミドフィルム（アピカル 50 AH、鐘淵化学工業株式会社製）と厚さ25μmの銅箔で挟み込み、温度200℃、圧力3MPaで20分加熱加圧し、銅張フレキシブル積層板を得た。

(実施例 4)

ジアミン成分を4,4'-（1,3-フェニレンビス（1-メチルエチリデン））ビスアニリン（パラ型）とする以外は、実施例 1 と同様にして、ポリアミド酸重合体溶液を得、ポリイミド粉末を得た。

上記で得たポリイミド粉末を、実施例 1 と同様にして、銅張フレキシブル積層板を得た。

(実施例 5)

ジアミン成分を4,4'-ビス（アミノフェノキシフェニル）プロパン（パラ型）とする以外は、実施例 1 と同様にして、ポリアミド酸重合体溶液を得、ポリイミド粉末を得た。

上記で得たポリイミド粉末を、実施例 1 と同様にして、銅張フレキシブル積層板を得た。

(実施例 6)

ジアミン成分を3、3'-ビス（アミノフェノキシフェニル）スルホン（BAPS-M）とする以外は、実施例1と同様にして、ポリアミド酸重合体溶液を得、ポリイミド粉末を得た。

上記で得たポリイミド粉末を、実施例1と同様にして、銅張フレキシブル積層板を得た。

（比較例1）

容量500mlのガラス製フラスコにジメチルホルムアミド（DMF）280gに3、3'-ビス（アミノフェノキシフェニル）プロパン（以下、BAPP-Mという）0.1487molを仕込み窒素雰囲気下で攪拌溶解する。さらに溶液を氷水で冷やしつつ、かつフラスコ内の雰囲気を窒素置換しながら攪拌しながらベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物（以下、BTDAという）0.1487molを粘度に注目しながら徐々に添加した。粘度が1500poiseに達したところでBTDAの添加をやめポリアミド酸重合体溶液を得た。

このポリアミド酸溶液にDMF150g、 $\beta$ -ピコリン35g、無水酢酸60gを加え1時間攪拌した後、さらに100℃下で1時間攪拌し、イミド化させた。その後、高速で攪拌したメタノール中にこの溶液を少しずつ垂らした。メタノール中に析出した糸状のポリイミドを100℃で30分乾燥後、ミキサーで粉碎し、メタノールでソックスレー洗浄を行い、100℃で2時間乾燥させ、ポリイミド粉末を得た。

上記で得たポリイミド粉末を20g、エピコート828（油化シェル社製）を5g、2-エチル-4-メチルイミダゾール0.015gを83gのDMFに溶解した。得られたワニスをガラス板上に流延し、100℃で10分間乾燥後、ガラス板より引き剥し、鉄枠に固定しさらに150℃で20分乾燥し、厚み25 $\mu$ mのシートを得た。得られたシートをポリイミドフィルム（アビカル50AH、鐘淵化学工業社製）と25 $\mu$ mの銅箔で挟み込み、温度200℃、圧力3MPaで20分加熱加圧し、銅張フレキシブル積層板を得た。

（比較例2）

実施例1で得たポリイミド粉末20gを83gのDMFに溶解した。得られた

ワニスをガラス板上に流延し、100℃で10分間乾燥後、ガラス板より引き剥し、鉄枠に固定しさらに150℃で20分乾燥し、厚み25 $\mu$ mのシートを得た。得られたシートをポリイミドフィルム（アピカル50AH、鐘淵化学工業社製）と25 $\mu$ mの銅箔で挟み込み、温度200℃、圧力3MPaで20分加熱加圧し、銅張フレキシブル積層板を得た。

（比較例3）

プラタボンドM1276（共重合ナイロン、日本リルサン社製）を10g、エピコート828（油化シェル社製）を20g、ジアミノジフェニルサルフォン1gを83gのDMFに溶解した。得られたワニスをガラス板上に流延し、100℃で10分間乾燥後、ガラス板より引き剥し、鉄枠に固定しさらに150℃で20分乾燥し、厚み25 $\mu$ mのシートを得た。得られたシートをポリイミドフィルム（アピカル50AH、鐘淵化学工業社製）と25 $\mu$ mの銅箔で挟み込み、温度200℃、圧力3MPaで20分加熱加圧し、銅張フレキシブル積層板を得た。

以上の各実施例1～6及び比較例1～3で得られたフレキシブル銅張積層板について引き剥し強度、半田耐熱性を評価した。また、各接着シートの吸水率も併せて評価した。その結果を表1に示す。

表 1

	ピール強度 (kgf / cm)		半田耐熱性	吸水率 (%)
	20°C	150°C		
実施例 1	1.0	0.8	○	0.5
実施例 2	1.0	0.8	○	0.5
実施例 3	1.2	0.9	○	0.6
実施例 4	1.1	0.9	○	0.6
実施例 5	1.0	0.8	○	0.6
実施例 6	1.0	0.8	○	1.0
比較例 1	1.0	0.8	×	1.8
比較例 2	0.2	0.1	○	0.4
比較例 3	1.2	0.1	×	2.0

## (実施例 7)

容量 500 ml のガラス製フラスコに、ジメチルホルムアミド（以下、DMF という。）280 g に 3, 3'-ビス（アミノフェノキシフェニル）プロパン（メタ型：以下、BAPP-M という。）0.1338 モルおよび  $\alpha$ ,  $\omega$ -ビス（3-アミノプロピル）ポリジメチルシロキサン（APPS）0.01487 モルを仕込み窒素雰囲気下で攪拌溶解する。さらに、溶液を氷水で冷却しつつ、かつフラスコ内の雰囲気窒素置換しながら、2, 2'-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパンジベンゾエート-3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸二無水物（以下、ESDA という。）0.1487 mol を粘度に注目しながら徐々に添加した。粘度が 1000 poise に達したところで ESDA の添加をやめポリアミド酸重合体溶液を得た。

このポリアミド酸溶液に DMF 150 g、 $\beta$ -ピコリン 35 g、無水酢酸 60

gを加え1時間攪拌した後、さらに100℃下で1時間攪拌し、イミド化させた。その後、高速で攪拌したメタノール中にこの溶液を少しずつ垂らした。メタノール中に析出した糸状のポリイミドを100℃で30分乾燥後、ミキサーで粉碎し、メタノールでソックスレー洗浄を行い、100℃で2時間乾燥させ、ポリイミド粉末を得た。

このようにして得られたポリイミド粉末を20g、ビスフェノールA系ポキシ樹脂であるエポコート828（油化シェル社製）を5g、2-エチル-4-メチルイミダゾール0.015gを83gのテトラヒドロフラン（以下、THFという）に溶解して混合し、ワニスを得た。得られたワニスをガラス板上に流延し、100℃で10分間乾燥後、ガラス板より引き剥し、鉄枠に固定しさらに150℃で20分乾燥し、厚み25 $\mu$ mのシートを得た。得られたシートをポリイミドフィルム（アピカル50AH、鐘淵化学工業社製）と25 $\mu$ mの銅箔で挟み込み、温度200℃、圧力3MPaで20分加熱加圧し、銅張フレキシブル積層板を得た。

#### （実施例8）

実施例7で得たワニスを、ポリイミドフィルム（アピカル50AH、鐘淵化学工業社製）上に塗布して、100℃で10分、さらに150℃で20分加熱乾燥させ厚み25 $\mu$ mの接着剤層を形成した。得られた接着剤層付き片面ポリイミドフィルムと25 $\mu$ m銅箔を温度200℃、圧力3MPaで20分間加熱し、銅張フレキシブル積層板を得た。

#### （実施例9）

実施例7で得たポリイミド粉末20gおよびグリシジルアミン型エポキシ樹脂のTETRAD-C（三菱瓦斯化学社製）5gを83gのTHFに溶解してワニスを得た。得られたワニスをガラス板上に流延し、100℃で10分間乾燥後、ガラス板より引き剥し、鉄枠に固定しさらに150℃で20分乾燥し、厚み25 $\mu$ mのシートを得た。得られたシートをポリイミドフィルム（アピカル50AH、鐘淵化学工業社製）と25 $\mu$ mの銅箔で挟み込み、温度200℃、圧力3MPaで20分加熱加圧し、銅張フレキシブル積層板を得た。

## (比較例 4)

容量 500 ml のガラス製フラスコにジメチルホルムアミド (DMF) 280 g に BAPP-M 0.1487 mol を仕込み、窒素雰囲気下で攪拌溶解した。さらに溶液を氷水で冷やしつつ、かつフラスコ内の雰囲気を窒素置換しながら攪拌し、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物 (以下、BTDA という) 0.1487 mol を粘度に注目しながら徐々に添加した。粘度が 1000 poise に達したところで BTDA の添加をやめポリアミド酸重合体溶液を得た。

このポリアミド酸溶液に DMF 150 g、 $\beta$ -ピコリン 35 g、無水酢酸 60 g を加え 1 時間攪拌した後、さらに 100℃ 下で 1 時間攪拌し、イミド化させた。その後、高速で攪拌したメタノール中にこの溶液を少しずつ垂らした。メタノール中に析出した糸状のポリイミドを 100℃ で 30 分乾燥後、ミキサーで粉碎し、メタノールでソックスレー洗浄を行い、100℃ で 2 時間乾燥させ、ポリイミド粉末を得た。

このようにして得られたポリイミド粉末を 20 g、エピコート 828 (油化シェル社製) を 5 g、2-エチル-4-メチルイミダゾール 0.015 g を 83 g の THF に溶解してワニスを得た。得られたワニスをガラス板上に流延し、100℃ で 10 分間乾燥後、ガラス板より引き剥し、鉄枠に固定しさらに 150℃ で 20 分乾燥し、厚み 25  $\mu$ m のシートを得た。得られたシートをポリイミドフィルム (アピカル 50AH、鐘淵化学工業社製) と 25  $\mu$ m の銅箔で挟み込み、温度 200℃、圧力 3 MPa で 20 分加熱加圧し、銅張フレキシブル積層板を得た。

## (比較例 5)

容量 500 ml のガラス製フラスコにジメチルホルムアミド (DMF) 280 g に 3, 3'-ビス (アミノフェノキシフェニル) プロパン (以下、BAPP-M という) 0.1487 mol を仕込み窒素雰囲気下で攪拌溶解する。さらに溶液を氷水で冷やしつつ、かつフラスコ内の雰囲気を窒素置換しながら攪拌しながら、ピロメリット酸二無水物 0.1487 mol を粘度に注目しながら徐々に添加した。粘度が 1000 poise に達したところでピロメリット酸二無水物の添加をやめポリアミド酸重合体溶液を得た。

このポリアミド酸溶液にDMF 150 g、 $\beta$ -ピコリン 35 g、無水酢酸 60 gを加え1時間攪拌した後、さらに100℃下で1時間攪拌し、イミド化させた。その後、高速で攪拌したメタノール中にこの溶液を少しずつ垂らした。メタノール中に析出した糸状のポリイミドを100℃で30分乾燥後、ミキサーで粉碎し、メタノールでソックスレー洗浄を行い、100℃で2時間乾燥させ、ポリイミド粉末を得た。

上記で得たポリイミド粉末20 gをTHF 83 gに溶解させようと試みたところ、沈澱してしまい溶解させることができなかった。

(比較例6)

実施例7で得たポリイミド粉末20 gを83 gのTHFに溶解してワニスを得た。得られたワニスをガラス板上に流延し、100℃で10分間乾燥後、ガラス板より引き剥し、鉄枠に固定しさらに150℃で20分乾燥し、厚み25  $\mu$ mのシートを得た。得られたシートをポリイミドフィルム（アピカル50AH、鐘淵化学工業社製）と25  $\mu$ mの銅箔で挟み込み、温度200℃、圧力3 MPaで20分加熱加圧し、銅張フレキシブル積層板を得た。

(比較例7)

プラタボンドM1276（共重合ナイロン、日本リルサン社製）を10 g、エピコート828（油化シェル社製）を20 g、ジアミノジフェニルサルフォンを1 gを83 gのDMFに溶解してワニスを得た。得られたワニスをガラス板上に流延し、100℃で10分間乾燥後、ガラス板より引き剥し、鉄枠に固定しさらに150℃で20分乾燥し、厚み25  $\mu$ mのシートを得た。得られたシートをポリイミドフィルム（アピカル50AH、鐘淵化学工業社製）と25  $\mu$ mの銅箔で挟み込み、温度200℃、圧力3 MPaで20分加熱加圧し、銅張フレキシブル積層板を得た。

以上の各実施例7-9及び比較例4-7で得られたフレキシブル銅張積層板について引き剥し強度、半田耐熱性を評価した。また、各接着シートの吸水率も併せて評価した。その結果を表2に示す。



表2

	ピール強度 (kgf/cm)		半田耐熱性	吸水率 (%)	THF溶解性
	20℃	150℃			
実施例7	1.0	0.7	○	0.5	○
実施例8	1.0	0.7	○	0.5	○
実施例9	1.2	0.8	○	0.6	○
比較例4	1.0	0.7	×	1.8	○
比較例5	-	-	-	-	×
比較例6	0.2	0.1	○	0.4	○
比較例7	1.2	0.1	×	2.0	○

## (実施例10)

還流管を備えた容量500mlのガラス製フラスコに無水酢酸300g、テトラカルボン酸二無水物(ESDA)の粗物50gを加え、窒素雰囲気下、120℃で約1時間加熱攪拌した後、温度を下げ、再結晶させたESDAを濾別し、120℃、24時間真空乾燥させ、不純物1%以下のESDAを得た。

温度計、攪拌機及び塩化カルシウム管を備えた500mlの四つ口フラスコに20.0g(100mmol)の4,4'-ジアミノジフェニルエーテル(DD E)及びジメチルホルムアミド(DMF)244gをとり、攪拌した。ジアミン溶解後、25℃にて、残留不純物含量0.3重量%の2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンジベンゾエート-3,3',4,4'-テトラカルボン酸二無水物(ESDA)を57.7g(ESDA純分で100mmol)投入し、3時間攪拌反応し、ポリアミド酸溶液を得た。このポリアミド酸の固有粘度は1.1であった。

このポリアミド酸溶液をPETフィルム上に流延塗布し、80℃で30分間加熱してPETフィルムを剥がした後、150℃、200℃及び250℃で各30分間加熱後、最終的に300℃で10分間加熱して25μmの強靱なポリイミドフィルムを得た。IR測定にて1780cm<sup>-1</sup>にイミド基による吸収を有するこ

とを確認した。更に、ポリイミドフィルムのガラス転移温度は225℃であり、引張強度は15.3 kg/cm<sup>2</sup>であった。

また、このポリアミド酸溶液をアルミ板(JIS H4000 A1050P)及び軟質ソーダガラス板上にドクターナイフでキャストし、ファインオープン中80℃、150℃、200℃及び250℃で各30分加熱後、最終的に300℃で10分間加熱を行い20~25 μmのポリイミド被膜を得て、碁盤目テープ試験を行ったところ、アルミ、ガラス板上の被膜とも10点であった。

(実施例11)

残留不純物含量0.3重量%のESDAとDDEの添加順序を逆にした以外は実施例10と同様の操作により、固有粘度1.1のポリアミド酸を得た。更に実施例10と同様の方法によりポリイミドフィルム及びポリイミド皮膜を得た。このポリイミド樹脂は、IR測定にて1780 cm<sup>-1</sup>にイミド基による吸収を有することを確認した。更に、ポリイミドフィルムのガラス転移温度は225℃であり、引張強度は15.2 kg/cm<sup>2</sup>であった。一方、ポリイミド皮膜の碁盤目テープ試験はアルミ、ガラス板ともに10点であった。

(実施例12)

ジアミンをDDEのかわりに4,4'-ジアミノジフェニルメタン(DAM)19.8 g(100 mmol)とした他は実施例10と同様の操作を行い、固有粘度1.0のポリアミド酸溶液を得た。更に、実施例10と同様の方法により、強靱なポリイミドフィルム及びポリイミド皮膜を得た。このポリイミド樹脂はIR測定にて1780 cm<sup>-1</sup>にイミド基による吸収を有することを確認した。更に、ポリイミドフィルムのガラス転移温度は220℃であり、引張強度は15.2 kg/cm<sup>2</sup>であった。一方、ポリイミド皮膜の碁盤目テープ試験はアルミ、ガラス板ともに10点であった。

(実施例13)

ジアミンをDDEのかわりに2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン(BAPP)とした他は実施例10と同様の操作を行い、固有粘度1.0のポリアミド酸溶液を得た。更に、実施例10と同様の方法により、

強靱なポリイミドフィルム及びポリイミド皮膜を得た。このポリイミドはIR測定にて  $1780\text{ cm}^{-1}$  にイミド基による吸収を有することを確認した。更に、ポリイミドフィルムのガラス転移温度は  $205^{\circ}\text{C}$  であり、引張強度は  $14.5\text{ kg/cm}^2$  であった。一方、ポリイミド皮膜の碁盤目テープ試験はアルミ、ガラス板ともに10点であった。

(実施例14)

酸成分として残留不純物含有量1.0重量%のESDA57.7g (ESDA純分で100mmol)を使用した他は実施例10と同様の操作を行い、固有粘度0.8のポリアミド酸溶液を得た。更に、実施例10と同様の方法により、強靱なポリイミドフィルム及びポリイミド皮膜を得た。本イミドはIR測定にて  $1780\text{ cm}^{-1}$  にイミド基による吸収を有することを確認した。更に、ポリイミドフィルムのガラス転移温度は  $215^{\circ}\text{C}$  であり、引張強度は  $12.5\text{ kg/cm}^2$  であった。一方、ポリイミド皮膜の碁盤目テープ試験はアルミ、ガラス板ともに10点であった。

(比較例8)

酸成分として化合物(1)含有量1.5重量%のESDA57.7g (ESDA純分で100mmol)を使用したとした他は実施例10と同様の操作を行い、固有粘度0.24のポリアミド酸溶液を得た。更に、実施例10と同様の方法により、ポリイミドフィルム及びポリイミド皮膜を得た。本イミドはIR測定にて  $1780\text{ cm}^{-1}$  にイミド基による吸収を有することを確認した。フィルムは自己支持性がなく、非常に脆いものであった。従って、引張強度の測定は不能であった。碁盤目試験は2点であった。

(比較例9)

酸成分として化合物(2)含有量1.5重量%のESDA57.7g (ESDA純分で100mmol)を使用したとした他は実施例10と同様の操作を行い、固有粘度0.28のポリアミド酸溶液を得た。更に、実施例10と同様の方法により、ポリイミドフィルム及びポリイミド皮膜を得た。本イミドはIR測定にて  $1780\text{ cm}^{-1}$  にイミド基による吸収を有することを確認した。フィルムは自己

支持性がなく、非常に脆いものであった。従って、引張強度の測定は不能であった。基盤目試験は、3点であった。

(実施例 15)

容量 500 ml のガラス製フラスコに、ジメチルホルムアミド（以下、DMF という。）280 g に 3, 3'-ビス（アミノフェノキシフェニル）プロパン（メタ型：以下、BAPP-M という。）0.1487 mol を仕込み、窒素雰囲気下で攪拌溶解した。さらにフラスコ内を窒素置換雰囲気下、溶液を氷水で冷却しつつ攪拌し、2, 2'-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパンジベンゾエート-3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸二無水物（以下、ESDA という。）0.1487 mol を粘度に注目しながら徐々に添加した。粘度が 1500 poise に達したところで ESDA の添加をやめポリアミド酸重合体溶液を得た。

このポリアミド酸溶液に、DMF 150 g、 $\beta$ -ピコリン 35 g、無水酢酸 60 g を加え 1 時間攪拌した後、さらに 100℃ 下で 1 時間攪拌し、イミド化させた。その後、高速で攪拌したメタノール中にこの溶液を少しずつ垂らした。メタノール中に析出した糸状のポリイミドを 100℃ で 30 分乾燥後、ミキサーで粉碎し、メタノールでソックスレー洗浄を行い、100℃ で 2 時間乾燥させ、ポリイミド粉末を得た。

上記で得たポリイミド粉末を 20 g、ビスフェノール A 系のエポキシ樹脂（エピコート 828：油化シェル社製）を 5 g、および硬化促進剤として 2-エチル-4-メチルイミダゾール 0.015 g をジオキサンと THF の重量比で 1:1 の混合溶媒 83 g に溶解した。得られたワニスをガラス板上に流延し、100℃ で 10 分間乾燥後、ガラス板より引き剥し、鉄枠に固定しさらに 150℃ で 20 分乾燥し、厚み 25  $\mu$ m のシートを得た。得られたシートをポリイミドフィルム（アピカル 50 AH、鐘淵化学工業社製）と厚さ 25  $\mu$ m の銅箔とで挟み込み、温度 200℃、圧力 3 MPa で 20 分加熱加圧し、銅張フレキシブル積層板を得た。

(実施例 16)

実施例 15 で得たワニスをポリイミドフィルム（アピカル 50 AH、鐘淵化学

工業株式会社製)に塗布して、100℃で10分、さらに150℃で20分加熱乾燥させて厚み25 $\mu$ mの接着剤層を形成した。得られた接着剤層付き片面ポリイミドフィルムと25 $\mu$ m銅箔を温度200℃、圧力3MPaで20分間加熱し、銅張フレキシブル積層板を得た。

(実施例17)

実施例15で得たポリイミド粉末20g、グリシジルアミン型エポキシ樹脂；TETRAD-C（三菱瓦斯化学株式会社製）5gをジオキサンとTHFの重量比で1：1の混合溶媒83gに溶解した。得られたワニスをガラス板上に流延し、100℃で10分間乾燥後、ガラス板より引き剥し、鉄枠に固定しさらに150℃で20分乾燥し、厚み25 $\mu$ mのシートを得た。得られたシートをポリイミドフィルム（アピカル50AH、鐘淵化学工業株式会社製）と厚さ25 $\mu$ mの銅箔とで挟み込み、温度200℃、圧力3MPaで20分加熱加圧し、銅張フレキシブル積層板を得た。

(実施例18)

ジアミン成分を4,4'-（1,3-フェニレンビス（1-メチルエチリデン））ビスアニリン（パラ型）とした以外は、実施例15と同様にして、ポリアミド酸重合体溶液を得、ポリイミド粉末を得た。上記で得たポリイミド粉末を、実施例15と同様にして、銅張フレキシブル積層板を得た。

(実施例19)

ジアミン成分を4,4'-ビス（アミノフェノキシフェニル）プロパン（パラ型）とした以外は、実施例15と同様にして、ポリアミド酸重合体溶液を得、ポリイミド粉末を得た。上記で得たポリイミド粉末を、実施例15と同様にして、銅張フレキシブル積層板を得た。

(実施例20)

ジアミン成分を3,3'-ビス（アミノフェノキシフェニル）スルホン（BAPS-M）とした以外は、実施例15と同様にして、ポリアミド酸重合体溶液を得、ポリイミド粉末を得た。上記で得たポリイミド粉末を、実施例15と同様にして、銅張フレキシブル積層板を得た。

## (実施例 21)

実施例 15 において得られたポリイミド粉末、ビスフェノール A 系のエポキシ樹脂（エピコート 828）、および硬化促進剤として 2-エチル-4-メチルイミダゾールを DMF に溶解した点で異なる以外は、実施例 15 と同様の方法で、銅張フレキシブル積層板を得た。

## (比較例 10)

容量 500 ml のガラス製フラスコに、ジメチルホルムアミド (DMF) 280 g に 3, 3'-ビス (アミノフェノキシフェニル) プロパン (以下、BAPP-M という) 0.1487 mol を仕込み窒素雰囲気下で攪拌溶解した。さらに溶液を氷水で冷やしつつ、かつフラスコ内の雰囲気を窒素置換しながら攪拌しながらベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物 (以下、BTDA という) 0.1487 mol を粘度に注目しながら徐々に添加した。粘度が 1500 poise に達したところで BTDA の添加をやめて、ポリアミド酸重合体溶液を得た。

このポリアミド酸溶液に DMF 150 g、 $\beta$ -ピコリン 35 g、無水酢酸 60 g を加え 1 時間攪拌した後、さらに 100℃ 下で 1 時間攪拌し、イミド化させた。その後、高速で攪拌したメタノール中にこの溶液を少しずつ垂らした。メタノール中に析出した糸状のポリイミドを 100℃ で 30 分乾燥後、ミキサーで粉碎し、メタノールでソックスレー洗浄を行い、100℃ で 2 時間乾燥させ、ポリイミド粉末を得た。

上記で得たポリイミド粉末を 20 g、エピコート 828（油化シェル社製）を 5 g、2-エチル-4-メチルイミダゾール 0.015 g を 83 g の DMF に溶解した。得られたワニスをガラス板上に流延し、100℃ で 10 分間乾燥後、ガラス板より引き剥し、鉄枠に固定しさらに 150℃ で 20 分乾燥し、厚み 25  $\mu$ m のシートを得た。得られたシートをポリイミドフィルム（アピカル 50 AH、鐘淵化学工業社製）と 25  $\mu$ m の銅箔とで挟み込み、温度 200℃、圧力 3 MPa で 20 分加熱加圧し、銅張フレキシブル積層板を得た。

## (比較例 11)

比較例 10 で得たポリイミド粉末をジオキサンと THF の重量比で 1 : 1 の混

合溶媒に溶解した点で異なる以外は、比較例 10 と同様の方法で、銅張フレキシブル積層板を得た。

(比較例 12)

実施例 15 で得たポリイミド粉末 20 g を 83 g の DMF に溶解した。得られたワニスをガラス板上に流延し、100℃で10分間乾燥後、ガラス板より引き剥し、鉄枠に固定しさらに150℃で20分乾燥し厚み25μmのシートを得た。得られたシートをポリイミドフィルム（アピカル50AH、鐘淵化学工業社製）と25μmの銅箔とで挟み込み、温度200℃、圧力3MPaで20分加熱加圧し、銅張フレキシブル積層板を得た。

(比較例 13)

比較例 12 において、実施例 15 で得たポリイミド粉末をジオキサンとTHFの重量比で1:1の混合溶媒に溶解した点で異なる以外は、比較例 12 と同様の方法で、銅張フレキシブル積層板を得た。

(比較例 14)

プラタボンドM1276（共重合ナイロン、日本リルサン社製）を10g、エピコート828（油化シェル社製）を20g、ジアミノジフェニルサルフォン1gを83gのDMFに溶解した。得られたワニスをガラス板上に流延し、100℃で10分間乾燥後、ガラス板より引き剥し、鉄枠に固定しさらに150℃で20分乾燥し、厚み25μmのシートを得た。得られたシートをポリイミドフィルム（アピカル50AH、鐘淵化学工業社製）と25μmの銅箔とで挟み込み、温度200℃、圧力3MPaで20分加熱加圧し、銅張フレキシブル積層板を得た。

(比較例 15)

比較例 14 において、プラタボンドM1276、エピコート828、およびジアミノジフェニルサルフォンをジオキサンとTHFの重量比で1:1の混合溶媒に溶解した点で異なる以外は、比較例 5 と同様の方法で、銅張フレキシブル積層板を得た。

以上の各実施例 15 - 21 および比較例 10 - 15 で得られた樹脂組成物について吸水率、残揮発分を、フレキシブル銅張積層板について引き剥し強度、半田

耐熱性を評価した。また、各接着シートの吸水率も併せて評価した。その結果を表 3 に示す。

【表 3】

	ピール強度 (kgf/cm) (PCT処理前)		ピール強度 (kgf/cm) (PCT処理後)		PCT処理後の ピール強度保持率 (%)		半田耐熱性	吸水率 (%)	残揮発分 (重量%)
	20°C	150°C	20°C	150°C	20°C	150°C			
実施例 15	1.0	0.8	0.9	0.7	90	88	○	0.5	0.3
実施例 16	1.0	0.8	0.9	0.7	90	88	○	0.5	0.2
実施例 17	1.2	0.9	1.1	0.8	92	89	○	0.6	0.5
実施例 18	1.1	0.9	1.0	0.8	91	89	○	0.6	0.5
実施例 19	1.0	0.8	0.9	0.7	90	88	○	0.6	0.5
実施例 20	1.0	0.8	0.9	0.7	90	88	○	1.0	0.7
実施例 21	1.0	0.8	0.5	0.4	50	50	○	0.5	1.5
比較例 10	1.0	0.8	0.2	0.1	20	13	×	1.8	5.0
比較例 11	1.0	0.8	0.3	0.2	30	25	×	1.8	3.5
比較例 12	0.2	0.1	0.0	0.0	0	0	○	0.4	0.5
比較例 13	0.2	0.1	0.0	0.0	0	0	○	0.4	0.3
比較例 14	1.2	0.1	0.2	0.0	17	0	×	2.0	4.8
比較例 15	1.2	0.1	0.3	0.0	25	0	×	2.0	3.7



## (実施例 22)

容量 500 ml のガラス製フラスコに、ジメチルホルムアミド（以下、DMF という。）280 g に 3, 3'-ビス（アミノフェノキシフェニル）プロパン（メタ型：以下、BAPP-M という。）0.1487 mol を仕込み、窒素雰囲気下で攪拌溶解した。さらにフラスコ内を窒素置換雰囲気下、溶液を氷水で冷却しつつ攪拌し、2, 2'-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパンジベンゾエート-3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸二無水物（以下、ESDA という。）0.1416 mol を粘度に注目しながら徐々に添加した。粘度が 1500 poise に達したところで ESDA の添加をやめポリアミド酸・オリゴマー溶液を得た。

このポリアミド酸・オリゴマー溶液に、DMF 150 g、 $\beta$ -ピコリン 35 g、無水酢酸 60 g を加え 1 時間攪拌した後、さらに 100℃ 下で 1 時間攪拌し、イミド化させた。その後、高速で攪拌したメタノール中にこの溶液を少しずつ垂らした。メタノール中に析出した糸状のポリイミドを 100℃ で 30 分乾燥後、ミキサーで粉砕し、メタノールでソックスレー洗浄を行い、100℃ で 2 時間乾燥させ、ポリイミド・オリゴマー粉末（分子量 30000）を得た。

上記で得たポリイミド・オリゴマー粉末を 20 g、ビスフェノール A 系のエポキシ樹脂（エピコート 828：油化シェル社製）を 5 g、および硬化促進剤として 2-エチル-4-メチルイミダゾール 0.015 g を 83 g の DMF に溶解した。得られたワニスをガラス板上に流延し、100℃ で 10 分間乾燥後、ガラス板より引き剥し、鉄枠に固定しさらに 150℃ で 20 分乾燥し、厚み 25  $\mu$ m のシートを得た。得られたシートをポリイミドフィルム（アピカル 50AH、鐘淵化学工業社製）と厚さ 25  $\mu$ m の銅箔とで挟み込み、温度 200℃、圧力 3 MPa で 20 分加熱加圧し、銅張フレキシブル積層板を得た。

## (実施例 23)

実施例 22 で得たワニスをポリイミドフィルム（アピカル 50AH、鐘淵化学工業株式会社製）に塗布して、100℃ で 10 分、さらに 150℃ で 20 分加熱乾燥させて厚み 25  $\mu$ m の接着剤層を形成した。得られた接着剤層付き片面ポリ

イミドフィルムと25  $\mu$ m銅箔を温度200℃、圧力3 MPaで20分間加熱し、銅張フレキシブル積層板を得た。

(実施例24)

実施例22で得たポリイミド・オリゴマー粉末20g、グリシジルアミン型エポキシ樹脂；TETRAD-C（三菱瓦斯化学株式会社製）5gを83gのDMFに溶解した。得られたワニスをガラス板上に流延し、100℃で10分間乾燥後、ガラス板より引き剥し、鉄枠に固定しさらに150℃で20分乾燥し、厚み25  $\mu$ mのシートを得た。得られたシートをポリイミドフィルム（アピカル50AH、鐘淵化学工業株式会社製）と厚さ25  $\mu$ mの銅箔とで挟み込み、温度200℃、圧力3 MPaで20分加熱加圧し、銅張フレキシブル積層板を得た。

(実施例25)

ジアミン成分を4, 4'-（1, 3-フェニレンビス（1-メチルエチリデン））ビスアニリン（パラ型）とした以外は、実施例22と同様にして、ポリアミド酸・オリゴマー溶液を得、ポリイミド・オリゴマー粉末（分子量40000）を得た。

上記で得たポリイミド・オリゴマー粉末を、実施例22と同様にして、銅張フレキシブル積層板を得た。

(実施例26)

ジアミン成分を4, 4'-ビス（アミノフェノキシフェニル）プロパン（パラ型）とした以外は、実施例22と同様にして、ポリアミド酸・オリゴマー溶液を得、ポリイミド・オリゴマー粉末（分子量20000）を得た。

上記で得たポリイミド・オリゴマー粉末を、実施例22と同様にして、銅張フレキシブル積層板を得た。

(実施例27)

ジアミン成分を3, 3'-ビス（アミノフェノキシフェニル）スルホン（BAPS-M）とした以外は、実施例22と同様にして、ポリアミド酸・オリゴマー溶液を得、ポリイミド・オリゴマー粉末（分子量10000）を得た。

上記で得たポリイミド・オリゴマー粉末を、実施例22と同様にして、銅張フ

レキシブル積層板を得た。

(比較例 16)

容量 500 ml のガラス製フラスコに、ジメチルホルムアミド (DMF) 280 g に 3, 3' -ビス (アミノフェノキシフェニル) プロパン (以下、BAPP-M という) 0.1487 mol を仕込み、窒素雰囲気下で攪拌溶解した。さらに溶液を氷水で冷やしつつ、かつフラスコ内の雰囲気を窒素置換しながら攪拌しながらベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物 (以下、BTDA という) 0.1416 mol を粘度に注目しながら徐々に添加した。粘度が 1500 poise に達したところで BTDA の添加をやめポリアミド酸・オリゴマー溶液を得た。

このポリアミド酸・オリゴマー溶液に DMF 150 g、 $\beta$ -ピコリン 35 g、無水酢酸 60 g を加え 1 時間攪拌した後、さらに 100℃ 下で 1 時間攪拌し、イミド化させた。その後、高速で攪拌したメタノール中にこの溶液を少しずつ垂らした。メタノール中に析出した糸状のポリイミド・オリゴマーを 100℃ で 30 分乾燥後、ミキサーで粉砕し、メタノールでソックスレー洗浄を行い、100℃ で 2 時間乾燥させ、ポリイミド粉末 (分子量 30000) を得た。

上記で得たポリイミド・オリゴマー粉末を 20 g、エピコート 828 (油化シェル社製) を 5 g、2-エチル-4-メチルイミダゾール 0.015 g を 83 g の DMF に溶解した。得られたワニスをガラス板上に流延し、100℃ で 10 分間乾燥後、ガラス板より引き剥し、鉄枠に固定しさらに 150℃ で 20 分乾燥し、厚み 25  $\mu$ m のシートを得た。得られたシートをポリイミドフィルム (アピカル 50 AH、鐘淵化学工業社製) と 25  $\mu$ m の銅箔とで挟み込み、温度 200℃、圧力 3 MPa で 20 分加熱加圧し、銅張フレキシブル積層板を得た。

(比較例 17)

実施例 22 で得たポリイミド・オリゴマー粉末 20 g を 83 g の DMF に溶解した。得られたワニスをガラス板上に流延し、100℃ で 10 分間乾燥後、ガラス板より引き剥し、鉄枠に固定しさらに 150℃ で 20 分乾燥し厚み 25  $\mu$ m のシートを得た。得られたシートをポリイミドフィルム (アピカル 50 AH、鐘淵化学工業社製) と 25  $\mu$ m の銅箔とで挟み込み、温度 200℃、圧力 3 MPa で

20分加熱加圧し、銅張フレキシブル積層板を得た。

(比較例18)

プラタボンドM1276（共重合ナイロン、日本リルサン社製）を10g、エピコート828（油化シェル社製）を20g、ジアミノジフェニルサルフォン1gを83gのDMFに溶解した。得られたワニスをガラス板上に流延し、100℃で10分間乾燥後、ガラス板より引き剥し、鉄枠に固定しさらに150℃で20分乾燥し、厚み25μmのシートを得た。得られたシートをポリイミドフィルム（アピカル50AH、鐘淵化学工業社製）と25μmの銅箔とで挟み込み、温度200℃、圧力3MPaで20分加熱加圧し、銅張フレキシブル積層板を得た。

(比較例19)

実施例22において、BAPP-M0.1487molに対して、等モルのESDA0.1487molを粘度に注目しながら徐々に添加して、ポリイミドポリマー粉末（分子量100000）を得た点で異なる以外は、実施例22と同様の方法で、銅張フレキシブル積層板を得た。

以上の各実施例22-27および比較例16-19で得られたフレキシブル銅張積層板について引き剥し強度、半田耐熱性を評価した。また、各接着シートの吸水率も併せて評価した。その結果を表4に示す。

【表4】

	ピール強度 (kgf/cm) (PCT処理前)		ピール強度 (kgf/cm) (PCT処理後)		PCT処理後の ピール強度保持率 (%)		半田耐熱性	吸水率 (%)
	20°C	150°C	20°C	150°C	20°C	150°C		
実施例22	1.3	1.1	1.2	0.9	92	82	○	0.4
実施例23	1.3	1.1	1.2	0.9	92	82	○	0.3
実施例24	1.5	1.2	1.4	1.0	93	83	○	0.6
実施例25	1.4	1.2	1.3	1.0	93	83	○	0.6
実施例26	1.3	1.1	1.2	1.0	92	91	○	0.6
実施例27	1.3	1.1	1.2	1.0	92	91	○	0.8
比較例16	1.1	0.9	0.2	0.1	18	11	×	1.8
比較例17	0.3	0.2	0.0	0.0	0	0	○	0.4
比較例18	1.3	0.2	0.2	0.0	15	0	○	0.4
比較例19	1.0	0.8	0.5	0.4	50	50	○	0.5

## (実施例 28)

容量 1000 ml のガラス製フラスコにジメチルホルムアミド (以下、DMF という) 263 g に 3, 3' -ビス (アミノフェノキシフェニル) スルホン (以下、BAPS-M という) 0.112 mol を加え、窒素雰囲気下で攪拌しながら、2, 2 -ビス (4 -ヒドロキシフェニル) プロパンジベンゾエート - 3, 3', 4, 4' -テトラカルボン酸二無水物 (以下、ESDA という) 0.112 mol を徐々に添加した。氷浴下で 30 分間攪拌し、粘度が 1500 poise に達したところで攪拌をやめ、ポリアミド酸溶液を得た。

このポリアミド酸溶液に DMF 113 g、 $\beta$ -ピコリン 26 g、無水酢酸 45 g を加え 30 分間攪拌した後、さらに 100℃ 下で 1 時間攪拌し、イミド化させた。その後、高速で攪拌したメタノール中にこの溶液を少しづつ垂らした。メタノール中に析出した糸状のポリイミドをミキサーで粉碎し、メタノールでソックスレー洗浄を行い、110℃ で 2 時間乾燥させ、ポリイミド粉末を得た。

上記で得たポリイミド粉末を 20 g、エピコート 1032H60 (油化シェル社製) を 5 g、4, 4' -ジアミノジフェニルスルホン (硬化剤) 1.5 g を 102 g の THF に添加し、攪拌を行って溶解させ、ポリイミド系接着剤溶液を得た (固形分濃度: SC = 20%)。

## (実施例 29)

有機溶媒として THF の代わりに 1, 4 -ジオキサンを使用した以外は実施例 28 と同じ手順でポリイミド系接着剤溶液を得た (固形分濃度: SC = 20%)。

## (実施例 30)

有機溶媒として THF の代わりにジオキソランを使用した以外は実施例 28 と同じ手順でポリイミド系接着剤溶液を得た (固形分濃度: SC = 20%)。

## (比較例 20)

有機溶媒として THF の代わりにジメチルホルムアミド (DMF) を使用した以外は実施例 28 と同じ手順でポリイミド系接着剤溶液を得た (固形分濃度: SC = 20%)。

## (比較例 21)

有機溶媒としてTHFの代わりにN-メチルピロリドン（NMP）を使用した以外は実施例28と同じ手順でポリイミド系接着剤溶液を得た（固形分濃度：SC=20%）。

（比較例22）

有機溶媒としてTHFの代わりにジメチルアセトアミド（DMAc）を使用した以外は実施例28と同じ手順でポリイミド系接着剤溶液を得た（固形分濃度：SC=20%）。

（比較例23）

有機溶媒としてTHFの代わりにメチルエチルケトン（MEK）を使用した以外は実施例28と同じ手順でポリイミド系接着剤溶液の調製を試みたが溶け残りが生じた。

（比較例24）

有機溶媒としてTHFの代わりにメタノールを使用した以外は実施例28と同じ手順でポリイミド系接着剤溶液の調製を試みたが溶け残りが生じた。

（比較例25）

有機溶媒としてTHFの代わりにエタノールを使用した以外は実施例28と同じ手順でポリイミド系接着剤溶液の調製を試みたが溶け残りが生じた。

（実施例28a、28b、28c）

実施例28で得たポリイミド系接着剤溶液を25 $\mu$ m厚のポリイミドフィルム（アピカル25AH、鐘淵化学工業社製）上に流延し、100℃で10分間乾燥後、実施例28aは180℃、実施例28bは200℃、実施例28cは220℃で10分間乾燥し、厚み30 $\mu$ mのフィルム状接合部材を得た。

（実施例29a、29b、29c）

実施例29で得たポリイミド系接着剤溶液を用いた以外は実施例28a～28cと同じ手順で実施例29a、29b、29cのフィルム状接合部材を得た。

（実施例30a、30b、30c）（比較例20a、20b、20c、21a、21b、21c、22a、22b、22c） 上記と同様の対応および条件にて、実施例30a、30b、30c、比較例20a、20b、20c、21a、21

b、21c、22a、22b、22cのフィルム状接合部材を得た。なお、溶け残りの生じた比較23、比較例24および比較例25に対応するフィルム状接合部材は作成しなかった。

実施例28-30および比較例20-22のフィルム状積層部材の特性評価結果を表5に示す。

【表5】

	THF	ジオキサン	ジオキソラン	THF	ジオキサン	ジオキソラン
残溶媒量 (%)	実施例28a	実施例29a	実施例30a	比較例20a	比較例21a	比較例22a
	0.5	3.2	0.8	5.1	8.0	6.2
	実施例28b	実施例29b	実施例30b	比較例20b	比較例21b	比較例22b
	0.0	1.3	0.2	2.0	4.3	3.5
	実施例28c	実施例29c	実施例30c	比較例20c	比較例21c	比較例22c
	0.0	0.2	0.1	0.9	1.9	1.4
ピール強度 (kgf/cm)	実施例28a	実施例29a	実施例30a	比較例20a	比較例21a	比較例22a
	1.00	0.97	1.00	1.00	0.98	1.00
	実施例28b	実施例29b	実施例30b	比較例20b	比較例21b	比較例22b
	0.72	0.66	0.70	0.67	0.51	0.53
	実施例28c	実施例29c	実施例30c	比較例20c	比較例21c	比較例22c
	0.12	0.11	0.11	0.13	0.06	0.10

(実施例31)

容量500mlのガラス製フラスコにジメチルホルムアミド(DMF)280gに3,3'-ビス(アミノフェノキシフェニル)スルホン(以下、BAPS-Mという)0.1487molを加え、窒素雰囲気下で130℃で加熱しながら、2,2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンジベンゾエート-3,3',4,4'-テトラカルボン酸二無水物(以下、ESDAという)0.1487molを粘度に注目しながら徐々に添加した。粘度が1500poiseに達したところでESDAの添加をやめポリイミド溶液を得た。



このポリアミド酸溶液にDMF 150 g、 $\beta$ -ピコリン 35 g、無水酢酸 60 gを加え1時間攪拌した後、さらに100℃の温度雰囲気下で1時間攪拌し、イミド化させた。その後、高速で攪拌したメタノール中にこの溶液を少しずつ滴下した。メタノール中に析出した糸状のポリイミドを100℃で30分乾燥後、ミキサーで粉碎し、メタノールでソックスレー洗浄を行い、100℃で2時間乾燥させ、ポリイミド粉末を得た。得られたポリイミドのガラス転移温度は、140℃であった。

上記で得たポリイミド粉末を20 gを83 gのDMFに溶解した。得られたワニス、をガラス板上に流延し、100℃で10分間乾燥後、ガラス板より引き剥がし、鉄枠に固定しさらに150℃で30分乾燥し、厚み25  $\mu$ m厚のシートを得た。得られたシートの表面に乾燥後3  $\mu$ mの厚みになるようにエピコート1032 H60（油化シェル社製）を塗布し、130℃で10分間乾燥させ、フィルム状接合部材を得た。吸水率は0.6%であった。上記のようにして得られたフィルム状接合部材をポリイミドフィルム（アピカル25AH、鐘淵化学工業（株）製）と25  $\mu$ m厚の銅箔で挟み込み、温度200℃、圧力3 MPaで20分加熱加圧し、銅張りフレキシブル積層板を得た。得られた銅張りフレキシブル積層板について、引き剥し強度、半田耐熱性を測定した。各測定結果は、表6に示す。

表6

	ピール強度 (kgf/cm)		半田耐熱性	吸水率 (%)
	20℃	150℃		
実施例31	1.0	0.9	○	0.6
実施例32	1.0	0.8	○	0.5
実施例33	1.0	0.8	○	0.5
実施例34	1.1	0.7	○	0.6
比較例26	0.1	0.1	○	0.6
比較例27	0.9	0.2	×	2.0
比較例28	1.0	0.9	×	1.8

## (実施例 3 2)

ジアミン成分を、4, 4'-ビス(アミノフェノキシフェニル)プロパンにする以外は実施例 3 1 と同様にして、ポリイミド粉末を得た。得られたポリイミドのガラス転移温度は、190℃であった。実施例 3 1 と同様にしてフィルム状接合部材を得た。また、吸水率を測定した。これを用いたフレキシブル銅張り積層板を得た。得られた銅張りフレキシブル積層板について、引き剥し強度、半田耐熱性を測定した。各測定結果は、表 6 に示す。

## (実施例 3 3)

ジアミン成分を、4, 4'-[1, 4-フェニレンビス(1-メチルエチリデン)]にする以外は実施例 3 1 と同様にして、ポリイミド粉末を得た。得られたポリイミドのガラス転移温度は、210℃であった。実施例 3 1 と同様にしてフィルム状接合部材を得た。また、吸水率を測定した。これを用いたフレキシブル銅張り積層板を得た。得られた銅張りフレキシブル積層板について、引き剥し強度、半田耐熱性を測定した。各測定結果は、表 6 に示す。

## (実施例 3 4)

熱硬化性樹脂成分を TETRAD-C (三菱瓦斯化学社製) とする以外は実施例 3 1 と同様にして、フィルム状接合部材を得た。これを用いて、実施例 3 1 と同様にしてフレキシブル銅張り積層板を得た。得られた銅張りフレキシブル積層板について、引き剥し強度、半田耐熱性を測定した。各測定結果は、表 6 に示す。

## (比較例 2 6)

実施例 3 1 と同様にポリイミド粉末を 20 g を 83 g の DMF に溶解した。得られたワニスを経ガラス板上に流延し、100℃で10分間乾燥、ガラス板より引き剥がし、鉄枠に固定しさらに150℃で30分乾燥し、厚み 25 μm のシートを得た。得られたシートをポリイミドフィルム(アピカル 50 AH, 鐘淵化学工業社製)と 25 μm の銅箔で挟みこみ、温度 200℃、圧力 3 M H a で 20 分間加熱加圧し、銅張りフレキシブル積層板を得た。

## (比較例 2 7)

プラタボンド M 1 2 7 6 (共重合ナイロン、日本リルサン社製) を 20 g、エ

ピコート 1032H60 を 30 g、ジアミノジフェニルスルホン 3 g を 83 g の DMF に溶解した。得られたワニスをガラス板上に流延し、100℃で10分間乾燥後、ガラス板より引き剥がし、鉄枠に固定し、さらに150℃で30分乾燥し、ポリイミドのシートを得た。得られたシートについて吸水率を測定した。得られたフィルム状接合部材をポリイミドフィルム（アピカル 50AH、鐘淵化学工業社製）と 25  $\mu$ m 厚の銅箔で、挟み込み、温度 200℃、圧力 3 MPa で 20 分加熱加圧し、銅張りフレキシブル積層板を得た。

（比較例 28）

ESDA をベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物（BTDA）に変える他は実施例 31 と同様にポリイミド粉末を得た。得られたポリイミド粉末を 20 g を 83 g の DMF に溶解した。得られたワニスをガラス板上に流延し、100℃で10分間乾燥後、ガラス板より引き剥がし、鉄枠に固定しさらに150℃で20分間乾燥し、厚み 25  $\mu$ m のシートを得た。得られたシートの表面に乾燥後 3  $\mu$ m の厚みになるように、エピコート 1032H60（油化シェル社製）を塗布し、130℃で10分間乾燥させフィルム状接合部材を得た。吸水率を測定した。得られたフィルム状接合部材をポリイミドフィルム（アピカル 50AH、鐘淵化学工業社製）と 25  $\mu$ m 厚の銅箔で、挟み込み、温度 200℃、圧力 3 MPa で 20 分加熱加圧し、銅張りフレキシブル積層板を得た。

比較例 26 - 28 で得られたフレキシブル銅張積層板について、ピール強度、半田耐熱性を測定した。上記測定の結果を表 6 に示す。

（実施例 35）

容量 500 ml のガラス製フラスコにジメチルホルムアミド（DMF）280 g に 3, 3' -ビス（アミノフェノキシフェニル）スルホン（以下、BAPS-M という）0.1487 mol を加え、窒素雰囲気下で130℃で加熱しながら、2, 2' -ビス（4 -ヒドロキシフェニル）プロパンジベンゾエート - 3, 3', 4, 4' -テトラカルボン酸二無水物（以下、ESDA という）0.1487 mol を粘度に注目しながら徐々に添加した。粘度が 1500 poise に達したところで ESDA の添加をやめポリイミド溶液を得た。

このポリアミド酸溶液にDMF 150 g、 $\beta$ -ピコリン 35 g、無水酢酸 60 gを加え1時間攪拌した後、さらに100℃の温度雰囲気下で1時間攪拌し、イミド化させた。その後、高速で攪拌したメタノール中にこの溶液を少しずつ滴下した。メタノール中に析出した糸状のポリイミドを100℃で30分乾燥後、ミキサーで粉碎し、メタノールでソックスレー洗浄を行い、100℃で2時間乾燥させ、ポリイミド粉末を得た。得られたポリイミドのガラス転移温度は、140℃であった。吸水率は、0.6であった。

上記で得たポリイミド粉末を20 g、エピコート1032H60（油化シェル社製）を5 g、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン3 gを83 gのDMFに溶解した。得られたワニスで25  $\mu$ m厚のポリイミドフィルム（アピカル25AH、鐘淵化学工業社製）上に流延し、100℃で10分間乾燥後、さらに150℃で10分乾燥し、厚み30  $\mu$ m厚のフィルム状接合部材を得た。

得られたフィルム状接合部材をポリイミドフィルム（アピカル50AH、鐘淵化学工業社製）と25  $\mu$ m厚の銅箔で挟み込み、温度200℃、圧力3 MPaで20分加熱加圧し、銅張りフレキシブル積層板を得た。得られた銅張りフレキシブル積層板について、ピール強度、半田耐熱性を測定した。各測定結果は、表7に示す。

表7

	ピール強度 (kgf/cm)		半田耐熱性	吸水率 (%)
	20℃	150℃		
実施例36	1.0	0.9	○	0.6
実施例37	1.0	0.8	○	0.5
実施例38	1.1	0.9	○	0.5
実施例39	1.2	0.7	○	0.7
比較例29	1.0	0.9	×	1.8
比較例30	0.2	0.1	○	0.6
比較例31	1.0	0.2	×	2.0

## (実施例 36)

ジアミン成分を、4, 4'-ビス(アミノフェノキシフェニル)プロパンにする以外は、実施例 35 と同様にして、ポリイミド粉末を得た。得られたポリイミドのガラス転移温度は、190℃であった。吸水率は、0.5であった。このポリイミド粉末より、実施例 35 と同様にして、フィルム状接合部材を得た。さらに、実施例 35 と同様にして、銅張りフレキシブル積層板を得た。得られた銅張りフレキシブル積層板について、ピール強度、半田耐熱性を測定した。各測定結果は、表 7 に示す。

## (実施例 37)

ジアミン成分を、4, 4'-[1, 4-フェニレンビス(1-メチルエチリデン)]にする以外は、実施例 35 と同様にして、ポリイミド粉末を得た。得られたポリイミドのガラス転移温度は、210℃、吸水率は、0.5であった。このポリイミド粉末より、実施例 35 と同様にして、フィルム状接合部材を得た。さらに、実施例 35 と同様にして銅張りフレキシブル積層板を得た。得られた銅張りフレキシブル積層板について、ピール強度、半田耐熱性を測定した。各測定結果は、表 7 に示す。

## (実施例 38)

接着剤を、ポリイミド粉末 20 g、グリシジルアミン型エポキシ樹脂；TETRAD-C (三菱瓦斯化学社製) 5 g, 4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン 3 g を 83 g の DMF に溶解する以外は、実施例 35 と同様にして、フィルム状接合部材を得て、さらに銅張りフレキシブル積層板を得た。得られた銅張りフレキシブル積層板について、ピール強度、半田耐熱性を測定した。各測定結果は、表 7 に示す。

## (比較例 29)

ESDA をベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物とする以外は、実施例 35 と同様にしてポリイミド粉末を得た。得られたポリイミド粉末を 20 g、エピコート 1032H60 (油化シェル社製) を 5 g, 4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン 0.5 g を 83 g の DMF に溶解した。得られたワニスを用いてポリイミ

ドフィルム（アピカル25AH，鐘淵化学工業社製）上に流延し、100℃で10分間乾燥後、さらに150℃で10分乾燥し、厚み30 $\mu$ mのフィルム状接合部材を得た。得られたフィルム状接合部材をポリイミドフィルム（アピカル50AH，鐘淵化学工業社製）と25 $\mu$ mの銅箔で挟みこみ、温度200℃、圧力3MHaで20分間加熱加圧し、銅張りフレキシブル積層板を得た。

（比較例30）

実施例35で得られたポリイミド粉末を20gを83gのDMFに溶解した。得られたワニスをポリイミドフィルム（アピカル25AH，鐘淵化学工業社製）上に流延し、100℃で10分間乾燥後、さらに150℃で10分乾燥し、厚み30 $\mu$ mのフィルム状接合部材を得た。得られたフィルム状接合部材をポリイミドフィルム（アピカル50AH，鐘淵化学工業社製）と25 $\mu$ mの銅箔で挟みこみ、温度200℃、圧力3MHaで20分間加熱加圧し、銅張りフレキシブル積層板を得た。

（比較例31）

プラタボンドM1276（共重合ナイロン、日本リルサン社製）を20g、エピコート1032H60を5g、4，4'-ジアミノジフェニルスルホン3gを83gのDMFに溶解した。得られたワニスを25 $\mu$ m厚のポリイミドフィルム（アピカル25AH，鐘淵化学工業社製）上に流延し、100℃で10分間乾燥後、さらに150℃で10分乾燥し、厚み30 $\mu$ m厚のフィルム状接合部材を得た。得られたフィルム状接合部材をポリイミドフィルム（アピカル50AH，鐘淵化学工業社製）と25 $\mu$ m厚の銅箔で、挟み込み、温度200℃、圧力3MPaで20分加熱加圧し、銅張りフレキシブル積層板を得た。

比較例29-31で得られたフレキシブル銅張積層板について、ピール強度、半田耐熱性を測定した。これらの結果を表7に示す。

（実施例39）

容量500mlのガラス製フラスコにジメチルホルムアミド（DMF）280gに3，3'-ビス（アミノフェノキシフェニル）スルホン（以下、BAPS-Mという）0.1487molを加え、窒素雰囲気下で130℃で加熱しながら、

2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンジベンゾエート-3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸二無水物(以下、ESDAという) 0.1487 mol を粘度に注目しながら徐々に添加した。粘度が1500 poise に達したところで ESDA の添加をやめポリイミド溶液を得た。なお、粘度は、B 形粘度計(東京計器(株)製)により測定した。

このポリイミド酸溶液に DMF 150 g、 $\beta$ -ピコリン 35 g、無水酢酸 60 g を加え 1 時間攪拌した後、さらに 100℃ で 1 時間攪拌し、イミド化させた。その後、高速で攪拌したメタノール中にこの溶液を少しずつ滴下した。メタノール中に析出した糸状のポリイミドを 100℃ で 30 分乾燥後、ミキサーで粉碎し、メタノールでソックスレー洗浄を行い、100℃ で 2 時間乾燥させ、ポリイミド粉末を得た。

上記で得たポリイミド粉末を 20 g、エピコート 1032H60(油化シェル社製)を 5 g、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン 3 g を 83 g の DMF に溶解した。得られたワニスを PET フィルム上に塗布し、100℃ で 10 分間乾燥後、PET フィルムを剥がし、金属支持体に固定した。そして 150℃ で 20 分乾燥し、本発明において接着層として用いる熱可塑性ポリイミド及び熱硬化性樹脂からなるフィルムを得た。

得られたシートをポリイミドフィルム(アピカル 50AH、鐘淵化学工業社製)と剥離紙とを順に積層配置し、温度 150℃、2.2 cm/min の速度で、ラミネートさせ、目的とする線材被覆用接着性積層フィルムを得た。

得られた熱可塑性ポリイミドのガラス転移温度は、140℃ であった。また、吸水率は、0.9% であった。誘電率は、2.95 であった。

更に、得られた線材被覆用接着性積層フィルムと線材の接着強度の参考にするために、この積層フィルムの剥離紙を剥がして銅箔を配置し、180℃、30 kg/cm<sup>2</sup>、10 分間圧着させ、ピール強度を測定したところ、1.1 kgf/cm であった。また、得られた線材被覆用接着性積層フィルムについて、耐放射線性テストを行ったところ、フィルムに変色や性能の変化は生じなかった。これらの結果を表 8 に示す。なお、耐放射線性テストは、2 MeV の電子線を用いて

5 MGy 照射により行った。

表 8

	ガラス転移温度 (°C)	吸水率 (%)	誘電率 (-)	ピール強度 (kgf/cm)	耐放射線性 テスト
実施例39	140	0.9	2.95	1.1	○
実施例40	190	0.8	2.90	1.1	○
実施例41	210	0.8	2.88	1.1	○
実施例42	140	0.9	2.96	1.2	○
比較例32	なし	2.6	3.50	接着せず	○
比較例33	178	2.0	3.80	0.3	黒変

(実施例 40)

ジアミン成分を、4, 4'-ビス(アミノフェノキシフェニル)プロパンにする以外は、実施例39と同様にしてポリアミド酸を得た。そして、実施例39で用いたポリイミドフィルム(アビカル(登録商標), 鐘淵化学工業㈱製)上に、このポリアミド酸を流延・塗布し、80℃で25分加熱した後、150℃、250℃、270℃、300℃で各5分間加熱してイミド化させ、線材被覆用接着性積層フィルムを得た。

得られたフィルムについて実施例39と同様にして各特性を測定したところ、ポリイミド樹脂層のガラス転移温度は190℃、吸水率は0.8%、誘電率は2.90であった。また、得られた線材被覆用接着性積層フィルムについて、実施例39と同様にピール強度を測定したところ、1.1 kgf/cmであった。また、実施例39と同様に耐放射線性テストを行ったところ、フィルムに変色や性能の変化は生じなかった。これらの結果を表8に示す。

(実施例 41)

ジアミン成分を、4, 4'-[1, 4-フェニレンビス(1-メチルエチリデン)]ビスアニリンにする以外は、実施例39と同様にして、ポリアミド酸を得た。



そして、実施例 39 で用いたポリイミドフィルム（アピカル（登録商標）、鐘淵化学工業株式会社製）上に、このポリアミド酸を流延・塗布し、80℃で25分加熱した後、150℃、250℃、270℃、300℃で各5分間加熱してイミド化させ、線材被覆用接着性積層フィルムを得た。

得られたフィルムについて実施例 39 と同様にして各特性を測定したところ、ポリイミド樹脂層のガラス転移温度は210℃、吸水率は0.8%、誘電率は2.88であった。また、得られた線材被覆用接着性積層フィルムについて、実施例 39 と同様にピール強度を測定したところ、1.1 kgf/cmであった。また、実施例 39 と同様に、耐放射線性テストを行ったところ、フィルムに変色や性能の変化は生じなかった。これらの結果を表8に示す。

（実施例 42）

熱硬化成分をTETRAD-C（三菱瓦斯化学社製）とする以外は、実施例 39 と同様にして、熱可塑性ポリイミド及び熱硬化製樹脂からなる線材被覆用接着性積層フィルムを得た。

得られたフィルムについて実施例 39 と同様にして各特性を測定したところ、ポリイミド樹脂層のガラス転移温度は140℃、吸水率は0.9%、誘電率は2.96であった。また、得られた線材被覆用接着性積層フィルムについて、実施例 39 と同様にピール強度を測定したところ、1.2 kgf/cmであった。また、実施例 39 と同様に、耐放射線性テストを行ったところ、フィルムに変色や性能の変化は生じなかった。これらの結果を表8に示す。

（比較例 32）

ピメリット酸二無水物とODA（オキシジアニリン）から、実質的に実施例と同様にしてポリアミド酸を得た。そして、実施例 39 で用いたポリイミドフィルム（アピカル（登録商標）、鐘淵化学工業社製）上に、このポリアミド酸を流延・塗布し、80℃で25分加熱した後、150℃、250℃、270℃、300℃で各5分間加熱してイミド化させ、線材被覆用接着性積層フィルムを得た。

得られたフィルムについて実施例 39 と同様にして各特性を測定したところ、ポリイミド樹脂層のガラス転移温度はなく、吸水率は2.6%、誘電率は3.5

であった。また、得られた線材被覆用接着性積層フィルムのピール強度を測定しようとしたところ、 $180^{\circ}\text{C}$ 、 $30\text{ kg/cm}^2$ 、10分間という条件では接着できず、測定できなかった。なお耐放射線テストによるフィルムの変色や性能の変化は生じなかった。これらの結果を表8に示す。

(比較例33)

熱可塑性（接着性）を有するポリイミドフィルムの代わりにエピコート828（商標名：油化シェル社製）からなる接着剤を用いた以外は、実施例40と同様にして線材被覆用接着性積層フィルムを得た。

得られたフィルムについて実施例1と同様にして各特性を測定したところ、接着剤層のガラス転移温度は $178^{\circ}\text{C}$ 、吸水率は2.0%、誘電率は3.8であった。また、得られた線材被覆用接着性積層フィルムのピール強度は $0.3\text{ kg/cm}$ であった。なお、耐放射線テストにより、フィルムは黒変してしまった。これらの結果を表8に示す。

#### 産業上の利用分野

本発明のポリイミド樹脂は、新規な構造を有し、ポリイミドの有する耐熱性、機械的強度、電気的特性に加え、優れた接着性および低吸水性を併せ有する。

また、本発明の樹脂組成物は、接着剤として使用するときと比較的低温、例えば、 $250^{\circ}\text{C}$ 程度の温度で接着可能である。従来の耐熱接着剤と異なり、接着に高温を要せず、ポリイミドフィルムに対しても高い接着力を示し、高温まで高い接着力を保持する。さらに1.5%以下という低吸水性が達成可能である。また残揮発分を3重量%以下に制御することによりPCT処理後の引き剥がし強度保持率が高いため、半田浴に浸漬する際の膨れ等を生じない半田耐熱性を有する。また、ポリイミド樹脂をアミン末端のポリイミドオリゴマーとすることにより、エポキシ樹脂との結合により多点で架橋点を有し構造を緻密とすることにより、溶媒の侵入を抑制し、エレクトロニクス用材料の信頼性試験であるPCT処理後の引き剥がし強度の保持率を高く維持することができる。

さらに、本発明の接着剤溶液は、本発明のポリイミド樹脂、特定の溶媒を用いる

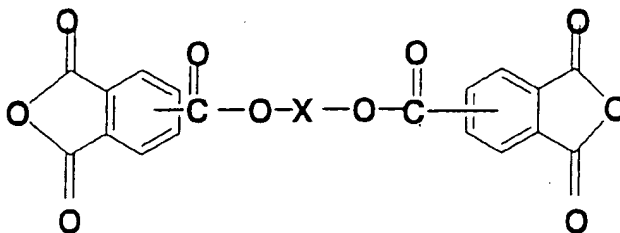
ことにより、比較的低温で溶媒を乾燥除去できるため、その後の積層では強力な接着力を発現する。

以上より、本発明のポリイミド樹脂、樹脂組成物、接着剤溶液は、高信頼性と耐熱性を要求するエレクトロニクス用材料として工業的に極めて利用価値が高いという利点を有する。

また、本発明にかかる線材被覆用接着性積層フィルムは、優れた耐熱性・耐放射線性・電気特性・耐薬品性・低温特性などを備えているポリイミドと、ガラス転移温度が100～250℃であり、更に1.5%以下の吸水率と3.2以下の誘電率とを併せ持つ熱可塑性樹脂及び低温で優れた接着性を発現する熱硬化性樹脂からなる接着層とが積層されて構成されている。そのため低温での加工性、柔軟性、接着性に優れ、かつ水分の吸着による性能の劣化が少なく、線材に被覆して通電する際に誘電損失が少なく、更に耐放射線性にも優れる等、総合的に優れた特性を有するものとなる。特に超伝導線材などの被覆に適するもので、加速器用超伝導マグネットに使用する用途に最適である。すなわち、本発明にかかる線材被覆用接着性積層フィルムを線材に被覆するとき、線材の特性をほとんど劣化させない温度範囲内で加熱接着させることができ、かかる線材被覆用接着性積層フィルムによって被覆された線材の特性、例えば線材が超伝導線材である場合には、その超伝導特性を損なうことなく、フィルムを被覆することができる。

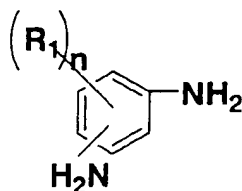
## 請 求 の 範 囲

## 1. 一般式 (1)

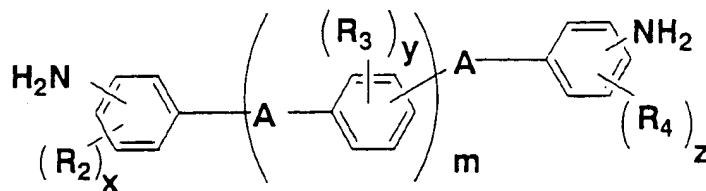


(式中、Xは $-(CH_2)_k-$ 、または芳香環を含む二価の基を示し、kは、1以上10以下の整数である。)で表されるエステル酸二無水物を含むテトラカルボン酸二無水物と、

## 式 (2)

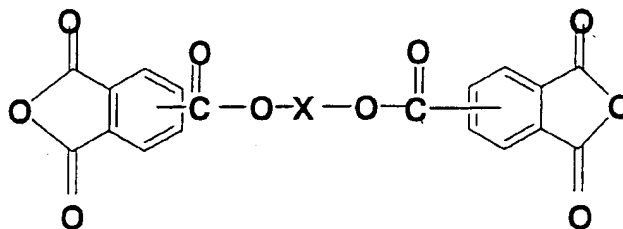


(式中、 $R_1$ は、アルキル基、フッ素置換アルキル基、アルコキシ基、またはハロゲン基を表わし、nは、0～4までの整数を示し、ここで、n個の $R_1$ は、同一または異なっている)で表わされる芳香族ジアミン、及び/または、一般式(3)



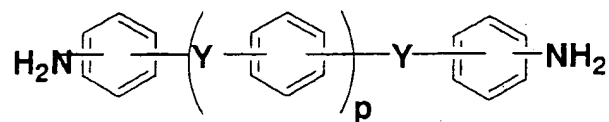
(式中、Aは、単結合、 $-O-$ 、 $-(CH_2)_n-$ 、 $-CO-$ 、 $-C(=O)O-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ で表わされる基からなる群より選択されるいずれかの結合基であり、 $R_2$ 、 $R_3$ 、および $R_4$ はアルキル基、フッ素置換アルキル基、アルコキシル基、またはハロゲン基を表わし、同一または異なった基であり、 $x$ 、 $y$ 、 $z$ 、および $m$ 、 $n$ は0～4の整数を表わし、 $(m+1)$ 個のAは同一または異なってもよい。)で表わされる芳香族ジアミンを含むジアミンとを反応させて得られるポリイミド樹脂。

## 2. 式(1)



(式中、Xは $-(CH_2)_k-$ 、または芳香環を含む二価の基を示し、 $k$ は、1以上10以下の整数である。)で表されるエステル酸二無水物を含むテトラカルボン酸二無水物と、

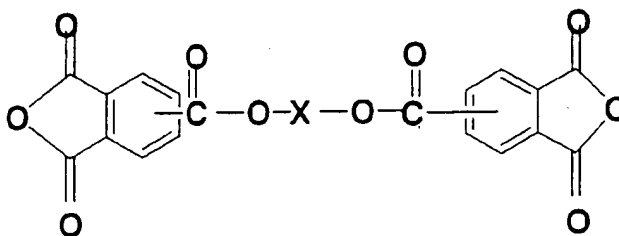
一般式(4)



(式中、Yは、単結合、 $-CO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-(CH_2)_q-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-C(=O)O-$ 、

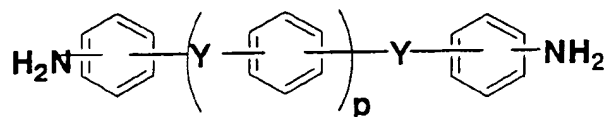
で表わされる基からなる群より選択されるいずれかの結合基であり、 $p$ 、 $q$ は1～5の整数を表わす。)で表わされる芳香族ジアミンとを反応させて得られる、ポリイミド樹脂。

### 3. 式(1)



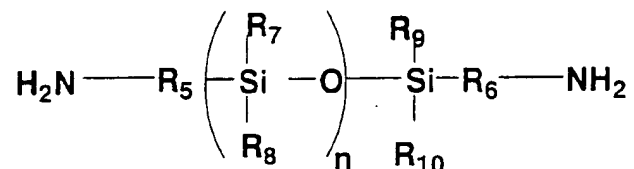
(式中、 $X$ は $-(CH_2)_k-$ 、または芳香環を含む二価の基を示し、 $k$ は、1以上10以下の整数である。)で表されるエステル酸二無水物を含むテトラカルボン酸二無水物と、

### 一般式(4)



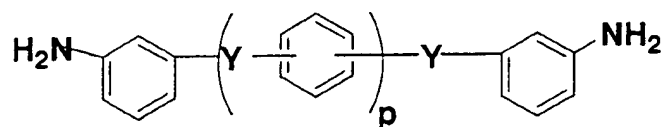
(式中、 $Y$ は、単結合、 $-CO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-(CH_2)_q$ 、 $-NHCO-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-C(=O)O-$ 、で表わされる基からなる群より選択されるいずれかの結合基であり、 $p$ 、 $q$ は1～5の整数を表わす。)で表わされる芳香族ジアミンと、さらに、

### 式(5)



(式中、 $\text{R}_5$  および  $\text{R}_6$  は、二価の炭素数 1 乃至 4 の脂肪族基または二価の芳香族であり、 $\text{R}_7$ 、 $\text{R}_8$ 、 $\text{R}_9$ 、および  $\text{R}_{10}$  は、一価の炭素数 1 乃至 4 の脂肪族基または一価の芳香族であり、 $n$  は、1 以上 10 以下の整数である。) で表わされるシロキサンジアミンとを反応させて得られる、ポリイミド樹脂。

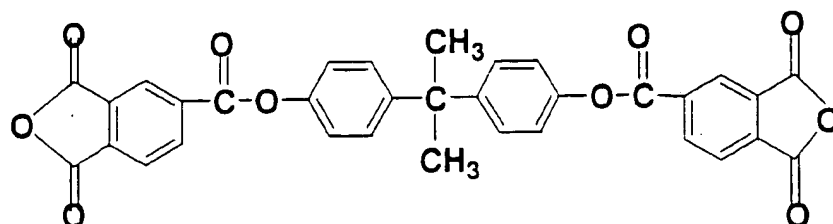
4. 前記一般式 (4) で表わされるジアミンが、一般式 (6)



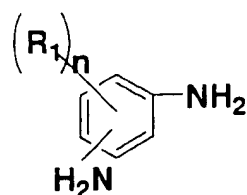
(式中、 $\text{Y}$  は、単結合、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-(\text{CH}_2)_q-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$ 、で表わされる基からなる群より選択されるいずれかの結合基であり、 $p$ 、 $q$  は 1 ～ 5 の整数を表わす。) で表わされる芳香族ジアミンである、請求項 2 または 3 のいずれかに記載のポリイミド樹脂。

5. 前記シロキサンジアミンが、全ジアミンの 1 ～ 30 モル % の割合を占める、ポリイミド樹脂である、請求項 3 記載のポリイミド樹脂。

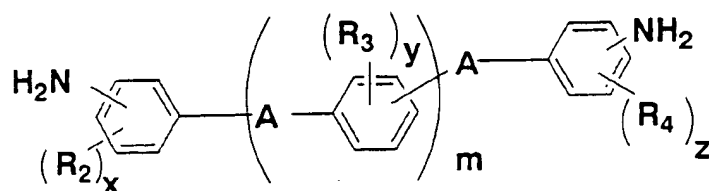
6. 式 (7)



で表される、2, 2-(4-ヒドロキシフェニル)プロパンジベンゾエート-3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸二無水物を含むテトラカルボン酸二無水物と、式(2)



(式中、 $R_1$ は、アルキル基、フッ素置換アルキル基、アルコキシル基、またはハロゲン基を表わし、 $n$ は、0～4までの整数を示し、ここで、 $n$ 個の $R_1$ は、同一または異なっている)で表わされる芳香族ジアミン、及び/または、一般式(3)

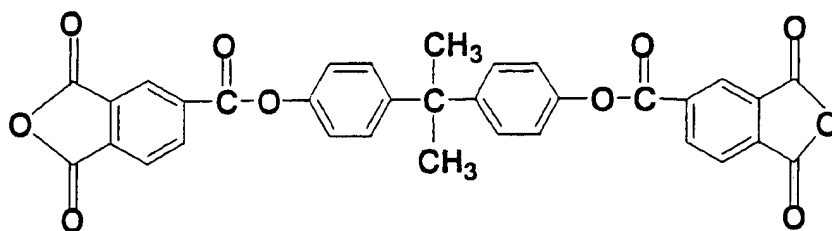


(式中、 $A$ は、単結合、 $-O-$ 、 $-(CH_2)_n-$ 、 $-CO-$ 、 $-C(=O)O-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ で表わされる基からなる群より選択されるいずれかの結合基であり、 $R_2$ 、 $R_3$ 、および $R_4$ はアルキル基、フッ素置換アルキル基、アルコキシル基、またはハロゲン基を表わし、同一または異なった基であり、 $x$ 、 $y$ 、 $z$ 、および $m$ 、 $n$ は0

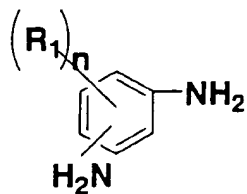


～4の整数を表わし、(m+1)個のAは同一または異なってもよい。)で表わされる芳香族ジアミンを含むジアミンとを反応させて得られるポリイミド樹脂。

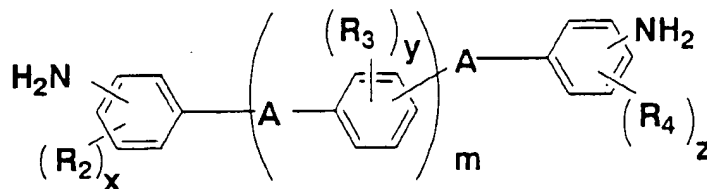
7. 一般式(7)



で表わされる2,2-(4-ヒドロキシフェニル)プロパンジベンゾエート-3,3'-4,4'-テトラカルボン酸二無水物を含むテトラカルボン酸二無水物を残留不純物が1重量%以下に調整し、式(2)

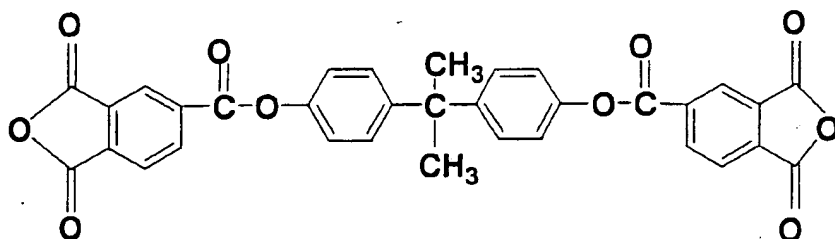


(式中、 $R_1$ は、アルキル基、フッ素置換アルキル基、アルコキシ基、またはハロゲン基を表わし、 $n$ は、0～4までの整数を示し、ここで、 $n$ 個の $R_1$ は、同一または異なっている)で表わされる芳香族ジアミン、及び/または、一般式(3)



(式中、Aは、単結合、 $-O-$ 、 $-(CH_2)_n-$ 、 $-CO-$ 、 $-C(=O)O-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ で表わされる基からなる群より選択されるいずれかの結合基であり、 $R_2$ 、 $R_3$ 、および $R_4$ はアルキル基、フッ素置換アルキル基、アルコキシル基、またはハロゲン基を表わし、同一または異なった基であり、 $x$ 、 $y$ 、 $z$ 、および $m$ 、 $n$ は0～4の整数を表わし、 $(m+1)$ 個のAは同一または異なってもよい。)で表わされる芳香族ジアミンを含むジアミンとを反応させて得られるポリイミド樹脂。

8. 前記エステル酸二無水物一般式(7)



で表わされる2,2-(4-ヒドロキシフェニル)プロパンジベンゾエート-3,3',4,4'-テトラカルボン酸二無水物を残留不純物が1重量%以下に調整して得られる、請求項7記載のポリイミド樹脂。

9. ガラス転移温度100℃～250℃、吸水率1.5%以下を併せ有する請求項1、2、3、6または7のいずれかに記載のポリイミド樹脂。

10. ガラス転移温度100℃～250℃、吸水率1.5%以下、かつ誘電率3.2以下を併せ有する請求項9に記載のポリイミド樹脂。

11. 請求項1、2、3、6または7のいずれかに記載のポリイミド樹脂と、熱硬化性樹脂を含む、樹脂組成物。

12. 前記熱硬化性樹脂が、エポキシ樹脂である、請求項11記載の樹脂組成物。

13. 前記熱硬化性樹脂が、エポキシ基を2以上含む、請求項12記載の樹脂組成物。

14. 前記エポキシ樹脂が、エポキシ当量が、250以下である、請求項12記載の樹脂組成物。

15. 硬化後の吸水率が1.5%以下である、請求項11記載の樹脂組成物。

16. 前記ポリイミド樹脂および前記エポキシ樹脂を含む樹脂組成物であって、硬化後の残揮発分が3重量%以下である、請求項12に記載の樹脂組成物。

17. 前記残揮発分の成分が、前記ポリイミド樹脂および前記エポキシ樹脂を溶解する1種または2種以上の低沸点溶媒である、請求項16に記載の樹脂組成物。

18. 前記ポリイミド樹脂が、アミン末端を有するポリイミド・オリゴマーである、請求項12記載の樹脂組成物。

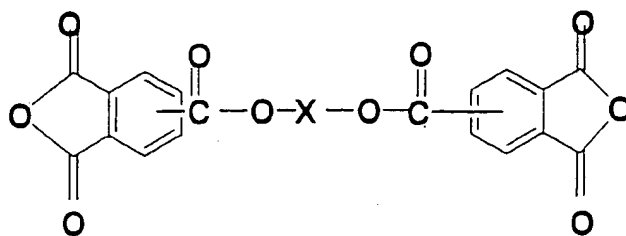
19. 前記ポリイミド・オリゴマーの数平均分子量が、2000~50000である、請求項18記載の樹脂組成物。

20. 請求項11記載の樹脂組成物を硬化させて得られ、吸水率が1.5%以下である、樹脂硬化物。

21. 請求項12記載の樹脂組成物を硬化させて得られ、残揮発分が3重量%以下である、樹脂硬化物。

22. 有機溶媒に、請求項1、2、3、6または7のいずれかに記載のポリイミド樹脂、エポキシ樹脂および硬化剤が溶解するポリイミド系接着剤溶液であって、

該ポリイミド樹脂に含まれる酸二無水物残基の50モル%以上が、一般式(1)



(式中、Xは $-(CH_2)_k-$ 、または芳香環を含む二価の基を示し、kは、1以上10以下の整数である。)で表されるエステル酸二無水物残基であり、該有機溶媒が、環状エーテル系溶媒を含有する、ポリイミド系接着剤溶液。

23. 前記有機溶媒が、30重量%以上の環状エーテル系溶媒を含有する、請求項22記載のポリイミド系接着剤溶液。

24. 請求項1, 2, 3, 6, または7のいずれかに記載のポリイミド樹脂を主成分とするベースフィルムの片面または両面に、熱硬化性樹脂を積層してなる、フィルム状接合部材。

25. 前記熱硬化性樹脂が、乾燥後の膜厚が0.5~5 $\mu$ mの厚さである、請求項24記載のフィルム状接合部材。

26. ポリイミド系ベースフィルムの片面または両面に、請求項12に記載する樹脂組成物を積層してなる、フィルム状接合部材。

27. 請求項12に記載する樹脂組成物を有機溶媒に溶解し、支持体上に流延または塗布し、乾燥後の樹脂組成物の塗膜を支持体より引き剥がして得られるフィルム状樹脂組成物層をポリイミド系ベースフィルムに積層して得られる、フィルム状接合部材。

28. 請求項12に記載する樹脂組成物を有機溶媒に溶解し、ポリイミド系ベースフィルムの少なくとも片面に流延または塗布し、その後乾燥して得られるフィルム状樹脂組成物層を表面に有するフィルム状接合部材。

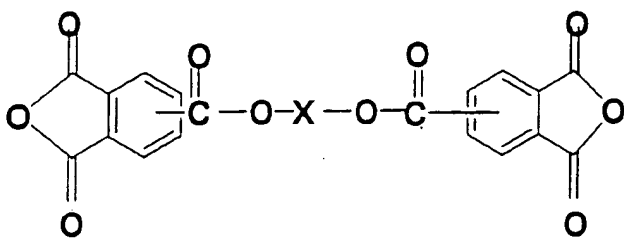
29. 請求項22に記載のポリイミド系接着剤溶液を、支持体上に流延または塗布し、乾燥後の接着剤塗膜を支持体より引き剥がして得られるフィルム状接合部材。

30. 請求項22に記載のポリイミド系接着剤溶液を、ポリイミド系ベースフィルムの少なくとも片面に流延または塗布し、その後乾燥して得られるポリイミド系接着剤層を表面に有するフィルム状接合部材。

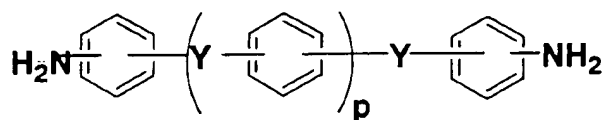
31. 請求項26記載するフィルム状接合部材を用いた、線材被覆用接着性積層

フィルム。

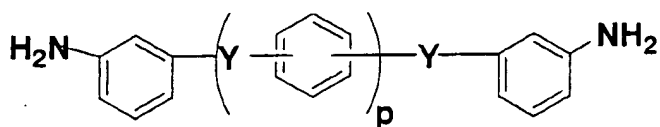
32. 有機溶媒中において、一般式(1)



(式中、Xは $-(CH_2)_k-$ 、または芳香環を含む二価の基を示し、kは、1以上10以下の整数である。)で表わされるエステル酸二無水物1molに対して、一般式(4)

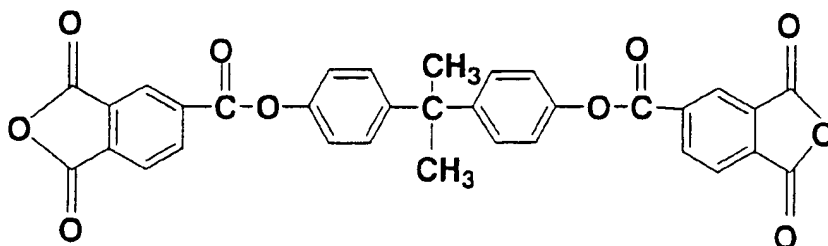


および/または一般式(6)

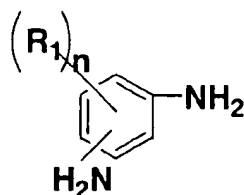


で表わされるジアミンを、1.02~1.1molの配合割合で反応させる、ポリイミド樹脂の製造方法。

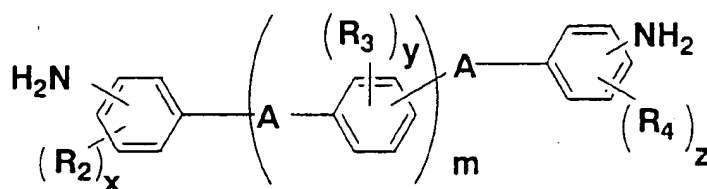
33. 一般式(7)



で表わされる 2,2-(4-ヒドロキシフェニル)プロパンジベンゾエート-3,3'-4,4'-テトラカルボン酸二無水物を含むテトラカルボン酸二無水物を残留不純物を 1 重量%以下に調整し、式 (2)



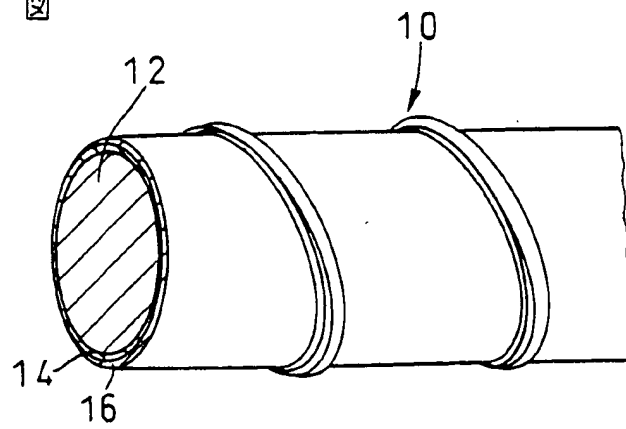
(式中、 $R_1$  は、アルキル基、フッ素置換アルキル基、アルコキシ基、またはハロゲン基を表わし、 $n$  は、0～4 までの整数を示し、ここで、 $n$  個の  $R_1$  は、同一または異なっている) で表わされる芳香族ジアミン、及び/または、一般式 (3)



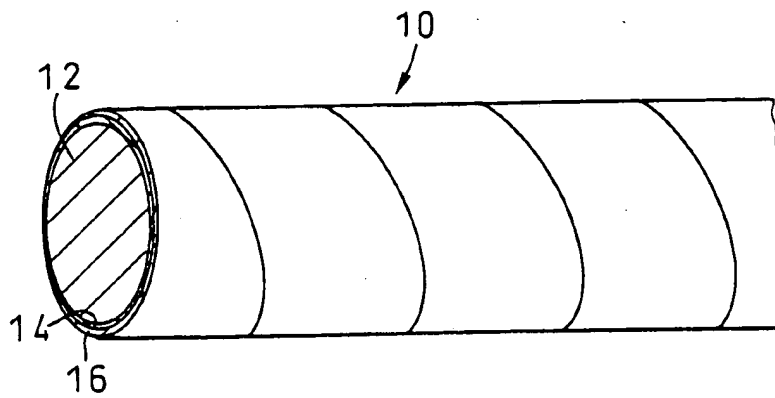
(式中、 $A$  は、単結合、 $-O-$ 、 $-(CH_2)_n-$ 、 $-CO-$ 、 $-C(=O)O-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$  で表わされる基からなる群より選択されるいずれかの結合基であり、 $R_2$ 、 $R_3$ 、および  $R_4$  はアルキル基、フッ素置換アルキル基、アルコキシ基、またはハロゲン基を表わし、同一または異なった基であり、 $x$ 、 $y$ 、 $z$ 、および  $m$ 、 $n$  は 0

～4の整数を表わし、 $(m+1)$ 個のAは同一または異なってもよい。)で表わされる芳香族ジアミンを含むジアミンとを反応させる、ポリイミド樹脂の製造方法。

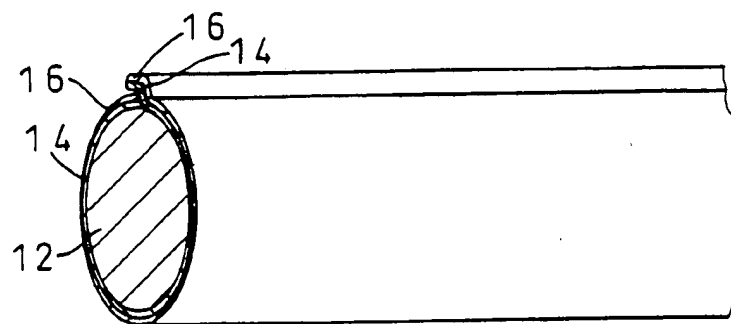
第 1 図



第 2 図

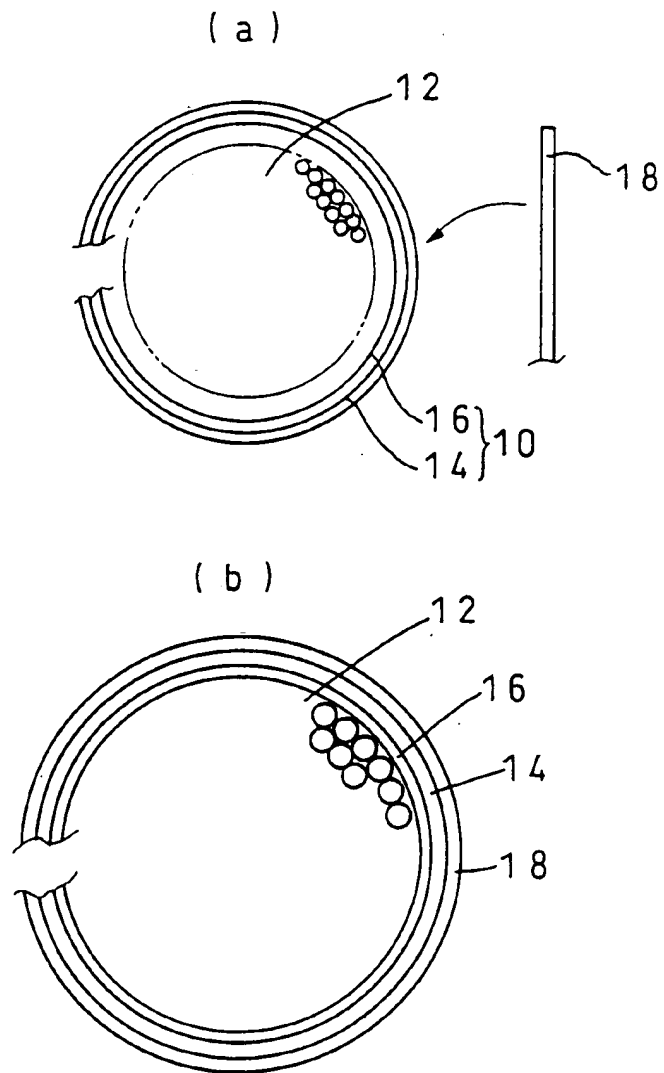


第 3 図

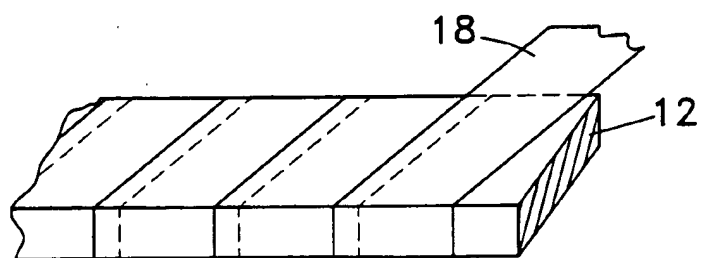




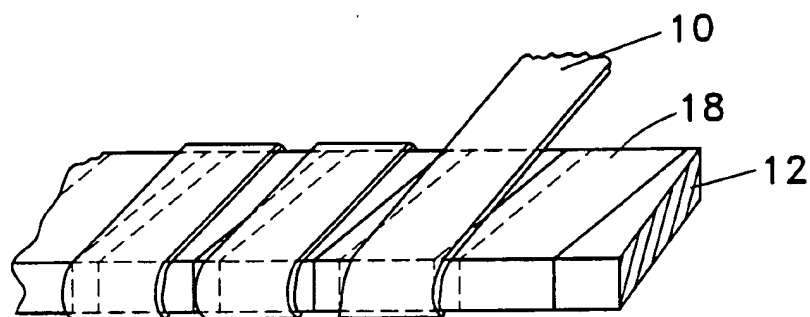
第 4 図



第 5 図

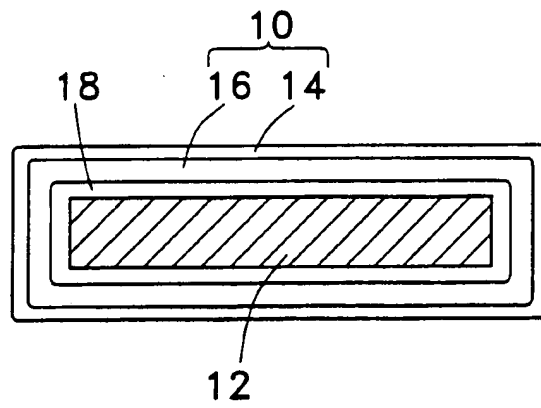


(a)

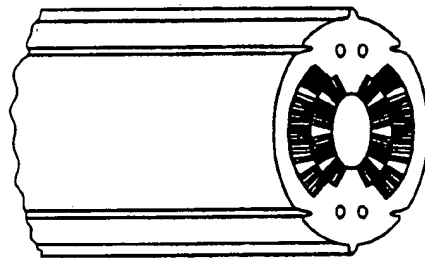


(b)

第 6 図



第 7 図



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/02181

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.<sup>7</sup> C08G73/10, C08L79/08, 63/00, C09J179/08, 7/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.<sup>7</sup> C08G73/10, C08L79/08, 63/00, C09J179/08, 7/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CA (STN), REGISTRY (STN)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 11-50037, A (Kanegafuchi Chem. Ind. Co., Ltd.), 23 February, 1999 (23.02.99) (Family: none)	1,6-10,18-19, 27-28,32-33
X	JP, 10-237300, A (Kanegafuchi Chem. Ind. Co., Ltd.), 08 September, 1998 (08.09.98) (Family: none)	1,6-10,18- 19,32-33
X	JP, 10-226751, A (Kanegafuchi Chem. Ind. Co., Ltd.), 25 August, 1998 (25.08.98) (Family: none)	1,6-10,18-19, 32-33
X	JP, 10-219110, A (Kanegafuchi Chem. Ind. Co., Ltd.), 18 August, 1998 (18.08.98) (Family: none)	1,6-10,18-19, 32-33
X	JP, 10-130594, A (Kanegafuchi Chem. Ind. Co., Ltd.), 19 May, 1998 (19.05.98) (Family: none)	1,6-10,18-19, 32-33
X	JP, 9-302091, A (Kanegafuchi Chem. Ind. Co., Ltd.), 25 November, 1997 (25.11.97) (Family: none)	1,6-10,18-19, 27-28,32-33
X	JP, 9-291151, A (Kanegafuchi Chem. Ind. Co., Ltd.), 11 November, 1997 (11.11.97) (Family: none)	1,6-10,18-19, 27-28,32-33

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:  
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
 "E" earlier document but published on or after the international filing date  
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
19 June, 2000 (19.06.00)Date of mailing of the international search report  
04 July, 2000 (04.07.00)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/02181

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 9-286858, A (Kanegafuchi Chem. Ind. Co., Ltd.), 04 November, 1997 (04.11.97) (Family: none)	1-2,4,6-10, 18-19,27-28, 32-33
X	JP, 9-77871, A (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.), 25 March, 1997 (25.03.97) (Family: none)	1,6-10,18-19, 27-28,32-33
X	JP, 9-77869, A (Kanegafuchi Chem. Ind. Co., Ltd.), 25 March, 1997 (25.03.97) (Family: none)	1,6-10,18-19, 27-28,32-33
X	JP, 9-1723, A (Kanegafuchi Chem. Ind. Co., Ltd.), 07 January, 1997 (07.01.97) (Family: none)	1,6-10,18-19, 27-28,32-33
X	JP, 8-294993, A (Kanegafuchi Chem. Ind. Co., Ltd.), 07 January, 1997 (07.01.97) (Family: none)	1,6-10,18-19, 27-28,32-33
X	JP, 8-273974, A (Kanegafuchi Chem. Ind. Co., Ltd.), 18 October, 1996 (18.10.96) (Family: none)	1,6-10,18-19, 27-28,32-33
X	JP, 8-217877, A (Kanegafuchi Chem. Ind. Co., Ltd.), 27 August, 1996 (27.08.96) (Family: none)	1,6-10,18-19, 27-28,32-33
X	JP, 8-199124, A (Kanegafuchi Chem. Ind. Co., Ltd.), 06 August, 1996 (06.08.96) (Family: none)	1,6-10,18-19, 27-28,32-33
X	JP, 8-197695, A (Kanegafuchi Chem. Ind. Co., Ltd.), 06 August, 1996 (06.08.96) (Family: none)	1,6-10,18-19, 27-28,32-33
X	JP, 8-176524, A (Sumitomo Bakelite Company, Limited. ), 09 July, 1996 (09.07.96) (Family: none)	1,6-10,18-19, 27-28,32-33
X	JP, 8-143668, A (Kanegafuchi Chem. Ind. Co., Ltd.), 04 June, 1996 (04.06.96) (Family: none)	1,6-10,18-19, 27-28,32-33
X	JP, 8-100062 (Kanegafuchi Chem. Ind. Co., Ltd.), 16 April, 1996 (16.04.96) (Family: none)	1,6-10,18-19, 27-28,32-33
X	JP, 8-45900, A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 16 February, 1996 (16.02.96) & US, 5955779, A & US, 5958653, A	1,6-10,18-19, 32-33
X	JP, 7-205255, A (Kanegafuchi Chem. Ind. Co., Ltd.), 08 August, 1995 (08.08.95) (Family: none)	1,6-10,18-19, 27-28,32-33
X	JP, 7-198090, A (Kanegafuchi Chem. Ind. Co., Ltd.), 01 August, 1995 (01.08.95) (Family: none)	1,6-10, 32-33
X	JP, 7-137196, A (Kanegafuchi Chem. Ind. Co., Ltd.), 30 May, 1995 (30.05.95) (Family: none)	1,6-10,18-19, 27-28,32-33
X	JP, 7-70539, A (Kanegafuchi Chem. Ind. Co., Ltd.), 14 March, 1995 (14.03.95) (Family: none)	1,6-10,18-19, 27-28,32-33
X	JP, 7-70318, A (Kanegafuchi Chem. Ind. Co., Ltd.), 14 March, 1995 (14.03.95) (Family: none)	1,6-10,18-19, 27-28,32-33
X	JP, 7-62097, A (Kanegafuchi Chem. Ind. Co., Ltd.), 07 March, 1995 (07.03.95) (Family: none)	1,6-10,18-19, 27-28,32-33
X	JP, 7-62096, A (Kanegafuchi Chem. Ind. Co., Ltd.),	1,6-10,18-19,

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/02181

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
	07 March, 1995 (07.03.95) (Family: none)	27-28, 32-33
X	WO, 95/04100, A (Kanegafuchi Kagaku Kogyo K.K.) 09 February, 1995 (09.02.95) & EP, 663417, A1 & EP, 663417, A4 & EP, 663417, B1 & US, 5621068, A & JP, 7-48555, A & JP, 7-58428, A & JP, 7-70524, A	1, 6-10, 18-19, 27-28, 32-33
X	JP, 7-3019, A (Kanegafuchi Chem. Ind. Co., Ltd.), 06 January, 1995 (06.01.95) (Family: none)	1, 6-10, 18-19, 27-28, 32-33
X	JP, 6-340808, A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 13 December, 1994 (13.12.94) (Family: none)	1, 6-11, 15, 18-21, 24-25, 27-28, 32-33
X	JP, 6-256472, A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 13 September 1994 (13.09.94) (Family: none)	1, 6-21, 24-30, 31-33
X	JP, 6-248241, A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 06 September 1994 (13.12.94) (Family: none)	1, 6-10, 18-19, 27-28, 32-33
X	EP, 618614, A2 (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 05 October, 1994 (05.10.94) & EP, 618614, A3 & EP, 618614, B1 & CN, 1099518, A & JP, 7-252459, A & SG, 44732, A1 & DE, 69415707, E & US, 6046072, A	1, 6-10, 18-19, 27-28, 32-33
X	JP, 6-184904, A (Kanegafuchi Chem. Ind. Co., Ltd.), 05 July, 1994 (05.07.94) (Family: none)	1-2, 4, 6-10, 18-19, 27-28, 32-33
X	JP, 6-184903, A (Kanegafuchi Chem. Ind. Co., Ltd.), 05 July, 1994 (05.07.94) (Family: none)	1-2, 4, 6-10, 18-19, 27-28, 32-33
X	JP, 6-128462, A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 10 May, 1994 (10.05.94) (Family: none)	1, 6-30, 31-33
X	US, 5397849, A (Shinetsu Chem. Ind. Co. Ltd) 14 March, 1995 (14.03.95) & JP, 6-107706, A & JP, 3004482, B2	1, 6-10, 18-19, 27-28, 32-33
X	JP, 5-331116, A (Kanegafuchi Chem. Ind. Co., Ltd.), 14 December, 1993 (14.12.93) (Family: none)	1, 6-10, 18-19, 27-28, 32-33
X	JP, 5-86183, A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 06 April, 1993 (06.04.93) (Family: none)	1, 6-10, 18-19, 27-28, 32-33
X	JP, 4-222831, A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 12 August, 1992 (12.08.92) & JP, 2762744, B2	1, 6-10, 18-19, 27-28, 32-33
X	EP, 456515, A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 13 November, 1991 (13.11.91) & EP, 456515, B1 & JP, 4-227960, A & JP, 5-78481, A & JP, 2957732, B2 & JP, 2957738, B2 & DE, 69114354, E & US, 5608013, A	1, 6-11, 15, 18-21, 24-25, 27-28, 32-33

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/02181

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 3-195732, A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 27 August, 1991 (27.08.91) (Family: none)	1,6-10,18-19, 27-28,32-33
X	JP, 2-245071, A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 28 September, 1990 (28.09.90) (Family: none)	1,6-10,18-19, 27-28,32-33
X	JP, 2-245070, A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 28 September, 1990 (28.09.90) (Family: none)	1,6-10,18-19, 27-28,32-33
X	JP, 2-11633, A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 16 January, 1990 (16.01.90) & JP, 7-119281, B2	1,6-10,18-19, 27-28,32-33
X	JP, 2-9848, A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 12 January, 1990 (12.01.90) & JP, 7-51545, B2	1,6-10,18-19, 27-28,32-33
X	JP, 2-9847, A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 12 January, 1990 (12.01.90) & JP, 7-51544, B2	1,6-10,18-19, 27-28,32-33
X	JP, 63-189490, A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 05 August, 1988 (05.08.88) & JP, 7-88495, B2	1,6-10,18-19, 27-28,32-33
X	JP, 63-117075, A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 21 May, 1988 (21.05.88) & JP, 6-96685, B2	1,6-10,18-19, 27-28,32-33
X	EP, 163518, A2 (Nat Starch & Chem. Investment) 04 December, 1985 (04.12.85) & EP, 163518, A3 & EP, 163518, B1 & AU, 8543215, A & AU, 586168, B2 & JP, 60-258228, A & AT, 103306, E & BR, 8502578, A & US, 4681928, A & IL, 75132, A & CA, 1257448, A & DE, 3587783 G & KR, 9400962, B1	1,10,18-19, 27-28,32-33
X	DE, 2357297, A & DE, 2357297, B & JP, 50-83499, A & JP, 58-39845, B & FR, 2251591, B1 & FR, 2251591, A & US, 3981847, A & GB, 1482554, A	1,6-10,18-19, 27-28,32-33
X	JP, 2000-109645, A (Kanegafuchi Chem. Ind. Co., Ltd.), 18 April, 2000 (18.04.00) (Family: none)	1-2,6-21, 24-33
X	JP, 11-228693, A (Kanegafuchi Chem. Ind. Co., Ltd.), 24 August, 1999 (24.08.99) (Family: none)	1-2,6-10, 18-19,27-28, 32-33
X	JP, 11-158277, A (Kanegafuchi Chem. Ind. Co., Ltd.), 15 June, 1999 (15.06.99) (Family: none)	1,6-10,18-19, 27-28,32-33
X	JP, 11-97578, A (Hitachi Ltd.), 09 April, 1999 (09.04.99) (Family: none)	1-2,6-10, 18-19,32-33

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
Int. Cl.<sup>7</sup> C08G73/10, C08L79/08, 63/00, C09J179/08, 7/02

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.<sup>7</sup> C08G73/10, C08L79/08, 63/00, C09J179/08, 7/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)  
CA (STN)、REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 11-50037, A (鐘淵化学工業株式会社) 23. 2 月. 1999 (23. 02. 99) (ファミリーなし)	1,6-10, 18- 19, 27-28, 32- 33
X	JP, 10-237300, A (鐘淵化学工業株式会社) 8. 9 月. 1998 (08. 09. 98) (ファミリーなし)	1,6-10, 18- 19, 32-33
X	JP, 10-226751, A (鐘淵化学工業株式会社) 25. 8 月. 1998 (25. 08. 98) (ファミリーなし)	1,6-10, 18- 19, 32-33

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

\* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

19. 06. 00

国際調査報告の発送日

04.07.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

村上 騎見高



4J

8827

電話番号 03-3581-1101 内線 3456



C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P, 10-219110, A (鐘淵化学工業株式会社) 18. 8 月. 1998 (18. 08. 98) (ファミリーなし)	1,6-10, 18- 19, 32-33
X	J P, 10-130594, A (鐘淵化学工業株式会社) 19. 5 月. 1998 (19. 05. 98) (ファミリーなし)	1,6-10, 18- 19, 32-33
X	J P, 9-302091, A (鐘淵化学工業株式会社) 25. 11 月. 1997 (25. 11. 97) (ファミリーなし)	1,6-10, 18- 19, 27-28, 32- 33
X	J P, 9-291151, A (鐘淵化学工業株式会社) 11. 11 月. 1997 (11. 11. 97) (ファミリーなし)	1,6-10, 18- 19, 27-28, 32- 33
X	J P, 9-286858, A (鐘淵化学工業株式会社) 4. 11 月. 1997 (04. 11. 97) (ファミリーなし)	1-2, 4, 6-10, 18-19, 27-28, 32-33
X	J P, 9-77871, A (日本合成ゴム株式会社) 25. 3月. 1997 (25. 03. 97) (ファミリーなし)	1,6-10, 18- 1 9, 27-28, 32-3 3
X	J P, 9-77869, A (鐘淵化学工業株式会社) 25. 3月. 1997 (25. 03. 97) (ファミリーなし)	1,6-10, 18- 19, 27-28, 32- 33
X	J P, 9-1723, A (鐘淵化学工業株式会社) 7. 1月. 19 97 (07. 01. 97) (ファミリーなし)	1,6-10, 18- 19, 27-28, 32- 33
X	J P, 8-294993, A (鐘淵化学工業株式会社) 7. 1月. 1997 (07. 01. 97) (ファミリーなし)	1,6-10, 18- 19, 27-28, 32- 33
X	J P, 8-273974, A (鐘淵化学工業株式会社) 18. 10 月. 1996 (18. 10. 96) (ファミリーなし)	1,6-10, 18- 19, 27-28, 32- 33
X	J P, 8-217877, A (鐘淵化学工業株式会社) 27. 8 月. 1996 (27. 08. 96) (ファミリーなし)	1,6-10, 18- 19, 27-28, 32- 33
X	J P, 8-199124, A (鐘淵化学工業株式会社) 6. 8月. 1996 (06. 08. 96) (ファミリーなし)	1,6-10, 18- 19, 27-28, 32- 33
X	J P, 8-197695, A (鐘淵化学工業株式会社) 6. 8月. 1996 (06. 08. 96) (ファミリーなし)	1,6-10, 18- 19, 27-28, 32- 33
X	J P, 8-176524, A (住友ベークライト株式会社) 9. 7 月. 1996 (09. 07. 96) (ファミリーなし)	1,6-10, 18- 19, 27-28, 32- 33

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 8-143668, A (鐘淵化学工業株式会社) 4. 6月. 1996 (04. 06. 96) (ファミリーなし)	1,6-10, 18- 19, 27-28, 32- 33
X	JP, 8-100062, A (鐘淵化学工業株式会社) 16. 4 月. 1996 (16. 04. 96) (ファミリーなし)	1,6-10, 18- 19, 27-28, 32- 33
X	JP, 8-45900, A (日立化成工業株式会社) 16. 2月. 1996 (16. 02. 96) & US, 5955779, A&U S, 5958653, A	1,6-10, 18- 19, 32-33
X	JP, 7-205255, A (鐘淵化学工業株式会社) 8. 8月. 1995 (08. 08. 95) (ファミリーなし)	1,6-10, 18- 19, 27-28, 32- 33
X	JP, 7-198090, A (鐘淵化学工業株式会社) 1. 8月. 1995 (01. 08. 95) (ファミリーなし)	1,6-10, 32-33
X	JP, 7-137196, A (鐘淵化学工業株式会社) 30. 5 月. 1995 (30. 05. 95) (ファミリーなし)	1,6-10, 18- 19, 27-28, 32- 33
X	JP, 7-70539, A (鐘淵化学工業株式会社) 14. 3月. 1995 (14. 03. 95) (ファミリーなし)	1,6-10, 18- 19, 27-28, 32- 33
X	JP, 7-70318, A (鐘淵化学工業株式会社) 14. 3月. 1995 (14. 03. 95) (ファミリーなし)	1,6-10, 18- 19, 27-28, 32- 33
X	JP, 7-62097, A (鐘淵化学工業株式会社) 7. 3月. 1 995 (07. 03. 95) (ファミリーなし)	1,6-10, 18- 19, 27-28, 32- 33
X	JP, 7-62096, A (鐘淵化学工業株式会社) 7. 3月. 1 995 (07. 03. 95) (ファミリーなし)	1,6-10, 18- 19, 27-28, 32- 33
X	WO, 95/04100, A (KANEFUCHI KAGAKU KOGYO KK) 9. 2月. 1995 (09. 02. 95) & EP, 663417, A1&EP, 663417, A4&EP, 663417, B1&U S, 5621068, A&JP, 7-48555, A&JP, 7- 58428, A&JP, 7-70524, A	1,6-10, 18- 19, 27-28, 32- 33
X	JP, 7-3019, A (鐘淵化学工業株式会社) 6. 1月. 95 (06. 01. 95) (ファミリーなし)	1,6-10, 18- 19, 27-28, 32- 33
X	JP, 6-340808, A (日立化成工業株式会社) 13. 12 月. 1994 (13. 12. 94) (ファミリーなし)	1,6-11, 15, 18-21, 24-25, 27-28, 32-33

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 6-256472, A (日立化成工業株式会社) 13. 9月. 1994 (13. 09. 94) (ファミリーなし)	1, 6-21, 24-30, 31-33
X	JP, 6-248241, A (日立化成工業株式会社) 6. 9月. 1994 (06. 09. 94) (ファミリーなし)	1, 6-10, 18-19, 27-28, 32-33
X	EP, 618614, A2 (HITACHI CHEM. CO. LTD) 5. 10月. 1994 (05. 10. 94) & EP, 618614, A3 & EP, 618614, B1 & CN, 1099518, A & JP, 7-252459, A & SG, 44732, A1 & DE, 69415707, E & US, 6046072, A	1, 6-10, 18-19, 27-28, 32-33
X	JP, 6-184904, A (鐘淵化学工業株式会社) 5. 7月. 1994 (05. 07. 94) (ファミリーなし)	1-2, 4, 6-10, 18-19, 27-28, 32-33
X	JP, 6-184903, A (鐘淵化学工業株式会社) 5. 7月. 1994 (05. 07. 94) (ファミリーなし)	1-2, 4, 6-10, 18-19, 27-28, 32-33
X	JP, 6-128462, A (日立化成工業株式会社) 10. 5月. 1994 (10. 05. 94) (ファミリーなし)	1, 6-30, 31-33
X	US, 5397849, A (SHINETSU CHEM. IND. CO. LTD) 14. 3月. 1995 (14. 03. 95) & JP, 6-107706, A & JP, 3004482, B2	1, 6-10, 18-19, 27-28, 32-33
X	JP, 5-331116, A (鐘淵化学工業株式会社) 14. 12月. 1993 (14. 12. 93) (ファミリーなし)	1, 6-10, 18-19, 27-28, 32-33
X	JP, 5-86183, A (日立化成工業株式会社) 6. 4月. 1993 (06. 04. 93) (ファミリーなし)	1, 6-10, 18-19, 27-28, 32-33
X	JP, 4-222831, A (日立化成工業株式会社) 12. 8月. 1992 (12. 08. 92) & JP, 2762744, B2	1, 6-10, 18-19, 27-28, 32-33
X	EP, 456515, A (HITACHI CHEM. CO. LTD) 13. 11月. 1991 (13. 11. 91) & EP, 456515, B1 & JP, 4-227960, A & JP, 5-78481, A & JP, 2957732, B2 & JP, 2957738, B2 & DE, 69114354, E & US, 5608013, A	1, 6-11, 15, 18-21, 24-25, 27-28, 32-33
X	JP, 3-195732, A (日立化成工業株式会社) 27. 8月. 1991 (27. 08. 91) (ファミリーなし)	1, 6-10, 18-19, 27-28, 32-33

C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 2-245071, A (日立化成工業株式会社) 28. 9 月. 1990 (28. 09. 90) (ファミリーなし)	1,6-10,18- 19,27-28,32- 33
X	JP, 2-245070, A (日立化成工業株式会社) 28. 9 月. 1990 (28. 09. 90) (ファミリーなし)	1,6-10,18- 19,27-28,32- 33
X	JP, 2-11633, A (日立化成工業株式会社) 16. 1月. 1990 (16. 01. 90) & JP, 7-119281, B2	1,6-10,18- 19,27-28,32- 33
X	JP, 2-9848, A (日立化成工業株式会社) 12. 1月. 1 990 (12. 01. 90) & JP, 7-51545, B2	1,6-10,18- 19,27-28,32- 33
X	JP, 2-9847, A (日立化成工業株式会社) 12. 1月. 1 990 (12. 01. 90) & JP, 7-51544, B2	1,6-10,18- 19,27-28,32- 33
X	JP, 63-189490, A (日立化成工業株式会社) 5. 8 月. 1988 (05. 08. 88) & JP, 7-88495, B2	1,6-10,18- 19,27-28,32- 33
X	JP, 63-117075, A (日立化成工業株式会社) 21. 5 月. 1988 (21. 05. 88) & JP, 6-96685, B2	1,6-10,18- 19,27-28,32- 33
X	EP, 163518, A2 (NAT STARCH & CHEM. INVESTMENT) 4. 12月. 1985 (04. 12. 85) & EP, 163518, A 3&EP, 163518, B1&AU, 8543215, A&A U, 586168, B2&JP, 60-258228, A&AT, 103306, E&BR, 8502578, A&US, 46819 28, A&IL75132, A&CA, 1257448, A&D E, 3587783, G&KR, 9400962, B1	1-10,18-19, 27-28,32-33
X	DE, 2357297, A&DE, 2357297, B&JP, 5 0-83499, A&JP, 58-39845, B&FR, 225 1591, A&FR, 2251591, B1&US, 398184 7, A&GB, 1482554, A	1,6-10,18- 19,27-28,32- 33
E, X	JP, 2000-109645, A (鐘淵化学工業株式会社) 1 8. 4月. 2000 (18. 04. 00) (ファミリーなし)	1-2,6-21,24- 33
E, X	JP, 11-228693, A (鐘淵化学工業株式会社) 24. 8 月. 1999 (24. 08. 99) (ファミリーなし)	1-2,6-10,18- 19,27-28,32- 33
E, X	JP, 11-158277, A (鐘淵化学工業株式会社) 15. 6 月. 1999 (15. 06. 99) (ファミリーなし)	1,6-10,18- 19,27-28,32- 33
E, X	JP, 11-97578, A (株式会社日立製作所) 9. 4月. 1 999 (09. 04. 99). (ファミリーなし)	1-2,6-10,18- 19,32-33